

TESINA D'ESPECIALITAT

Títol

**Tractaments per a l'eliminació de microcontaminants
presentes a l'aigua residual**

711-TES-CA-5628

Autor/a

Meritxell Puente Corrales

Tutor/a

Martín Gullón Santos

Departament

Eng. Sanitària i Ambiental

Intensificació

Data

Maig 2013

Microcontaminants
Aigua
Directives
Introducció
Classificació
Nomenclatura
Reglaments
Marc legislatiu
Bibliografia
Conclusions
Eliminació
Índex

Índex

1.	Introducció	6
1.1.	Les aigües residuals	6
1.2.	Marc legislatiu. Les substàncies prioritàries dins la Directiva Marc de l'Aigua.....	15
1.3.	Proposta de la Directiva que modifica la DMA i la EQSD	17
1.4.	Marc legislatiu de les aigües residuals urbanes	17
1.5.	Objectius del treball	18
2.	Estudi dels microcontaminants.....	20
2.1.	Introducció	20
2.2.	Llistats de les substàncies prioritàries aprovades	21
2.3.	Classificació de les noves substàncies prioritàries (SP).....	28
2.4.	Interferent endocrí.....	35
3.	Reglament REACH	41
3.1.	Introducció	41
3.2.	Revisió del Reglament del 2012	41
3.3.	Com afecta el REACH a Catalunya?	42
4.	Eliminació de compostos emergents mitjançant l'utilització conjunta de processos d'oxidació avançada amb sistemes de tractament biològic.....	46
4.1.	Introducció	46
4.2.	Classificació dels processos d'oxidació avançada	48
4.3.	Estudi d'eliminació de contaminants emergents mitjançant la fotocatàlisi solar amb aigua desionitzada com a matriu.	49
4.4.	Estudi d'eliminació de contaminants emergents mitjançant la fotocatàlisi solar amb efluent d'EDAR com a matriu.	52
4.5.	Conclusions	57
5.	Eliminació de compostos emergents mitjançant un sistema que combina un bioreactor de membrana i una osmosi inversa	58
5.1.	Introducció	58
5.2.	Estudi de l'ICRA	59
5.3.	Estudi de la Universitat d'Alacant	63
5.4.	Conclusions	67
6.	Experiències en diferents països europeus.....	68
6.1.	Introducció	68
6.2.	Suïssa.....	68
6.3.	Anglaterra.....	72
6.4.	Conclusions	75

7. Conclusions	76
Nomenclatura	77
Bibliografia	79

Microcontaminants
Aigua
Directives
Introducció
Classificació
Nomenclatura
Reglaments
Marc legislatiu
Bibliografia
Conclusions
Eliminació
Índex

Memòria

1. Introducció

1.1. Les aigües residuals

El 70% de la superfície de la Terra és coberta d'aigua. El Planeta Blau conté aproximadament 1385 milions de km³ d'aigua, dels quals el 97,5% és salada. Del total d'aigua dolça el 68,9% es troba emmagatzemada en els casquets polars i a les glaceres en forma de gel, un 29,8% és subterrània, un 1% forma el vapor d'aigua de l'atmosfera i el 0,3% restant és superficial, la més accessible per al consum. La falta de disponibilitat sumat a la desigualtat en la distribució fan que sigui necessària una gestió adequada de l'aigua com a recurs. És per aquest motiu que resulta essencial un control en el seu aprofitament i un tractament posterior al seu ús, que redueixi al màxim la contaminació causada pel seu abocament al medi receptor.

Aquesta contaminació pot ser de diferent naturalesa en funció de la procedència del abocament. Les **aigües residuals domèstiques** acostumen a presentar un alt contingut en sòlids en suspensió, matèria orgànica, nitrogen amoniacal, fosfats i tensoactius iònics degut a l'ús de detergents. Les **aigües d'origen agropecuari** contenen matèria orgànica, sòlids de dimensions més grans, fosfats, nitrogen amoniacal, pesticides i altres substàncies químiques. Les **aigües residuals industrials** presenten característiques molt diverses, variant el cabal i la composició en funció del tipus d'indústries que les genera, motiu pel qual en la majoria d'ocasions el tractament no pot realitzar-se mitjançant tecnologies convencionals.

El sanejament de les aigües és un procés clau per garantir la qualitat de l'aigua i, per tant, la salut i la preservació del medi. D'aquí la importància de retornar al medi (als rius i al mar) l'aigua que hem utilitzat en condicions òptimes.

1.1.1. Aspectes històrics de la depuració

Si bé la importància de la qualitat de l'aigua per a l'abastament urbà ha estat reconeguda des de l'antiguitat, la veritat és que fins al segle XIX no es va posar de manifest la necessitat d'una adequada gestió de l'aigua residual com a mitjà de protecció de la salut pública. Durant segles no es va parar esment al sanejament i depuració d'aigües residuals, provocant seriosos impactes negatius tant sobre la salut de les persones com sobre el medi ambient.

Els registres històrics mostren que l'Imperi Mesopotàmic (3500-2500 AC) va ser la primera civilització que va abordar formalment els problemes relacionats amb el sanejament. Així, en les ruïnes de Babilònia i Ur s'han trobat restes de cases que estaven connectades a un precari sistema de clavegueram per evacuar l'aigua residual. No obstant això, també cal destacar que la majoria de les cases abocaven l'aigua residual directament als carrers que periòdicament es cobrien amb argila.

La Civilització Grega (300 AC-500 DC) és considerada com la veritable precursora dels sistemes de sanejament "moderns". La societat grega disposava de latrines públiques que estaven connectades a sistemes de clavegueram que transportaven l'aigua residual juntament amb l'escorrentia pluvial fora de la ciutat. Amb posterioritat, aquesta aigua era utilitzada per regar i fertilitzar els cultius propers. No totes les ciutats disposaven d'aquest complex sistema, però sí les més importants com per exemple Atenes, Thasos o Pergamon.

Els romans no van inventar el sistema de clavegueram però va ser perfeccionat per ells. Així, l'Imperi Romà gestionava el cicle urbà de l'aigua des del proveïment d'aigua potable fins a la recollida de l'aigua residual utilitzant un doble sistema de canonades.

El final de l'Imperi Romà va marcar el començament dels anomenats anys negres del sanejament que van durar més de 1000 anys (476 -1800 DC). Durant aquesta època es va abandonar la cultura de l'aigua com a font de salut i benestar.

El procés d'industrialització i el creixement de les ciutats durant el segle XVIII va posar de manifest la importància d'una adequada gestió de l'aigua residual. Per exemple, en 1865 Londres ja disposava d'una xarxa de clavegueram que abocava l'aigua residual directament al riu Tàmesi. Les principals ciutats italianes l'any 1899 comptaven amb sistemes de clavegueram. La gran revolució en l'àmbit del sanejament i depuració d'aigües residuals va tenir lloc durant el segle XX. El 1912 la "Royal Commission on Sewage Disposal" va fixar les normes i assajos que s'havien d'aplicar per caracteritzar l'efluent de les instal·lacions de depuració.

Els plantejaments en la depuració han evolucionat amb el pas del temps. Els objectius inicials eren tres: l'eliminació de la matèria en suspensió (MES) i els flotants, tractar la matèria orgànica (MO) biodegradable i eliminar els organismes patògens. Una vegada es varen complir aquests objectius, es van millorar els rendiments d'eliminació de MES i DBO_5 i complint amb la definició de les zones sensibles, es van afegir tractaments per eliminar el nitrogen i el fòsfor. El compliment de criteris estètics i mediambientals a evolucionat a la part que els tractaments.

Com a tendència actual destaquem l'esforç per tractar i eliminar productes tòxics com els microcontaminants que engloben els contaminants prioritaris, els emergents i els perillosos, que poden donar problemes sanitaris a llarg termini.

1.1.2. Estat actual del sanejament a Europa

La Directiva 91/271/CEE de 21 de maig de 1991, sobre el tractament d'aigües residuals urbanes va suposar una important millora en el sanejament i depuració d'aigües residuals en els Estats Membre (EM) de la Unió Europea.

A pesar que aquesta Directiva és d'obligatori compliment pels 27 EM, el Sistema Europeu d'Informació sobre l'Aigua (Water Information System for Europe, WISE) únicament conté informació relativa al sanejament i depuració d'aigües de 18 països europeus: Alemanya, Àustria, Bèlgica, Xipre, Dinamarca, Estònia, Eslovàquia, Eslovènia, Finlàndia, França, Hongria, Letònia, Lituània, Luxemburg, Països Baixos, Portugal, Romania i Suècia. A data de desembre de 2006, aquests 18 països comptaven amb 13.734 aglomeracions urbanes de més de 2.000 habitants equivalents. (h-eq: un habitant equivalent representa la càrrega orgànica biodegradable amb una demanda biològica d'oxigen de cinc dies (DBO_5), de 60 grams d'oxigen per dia).

Tal com es mostra en la Figura 1, el 93% de la càrrega contaminant generada en la UE-18 és recollida mitjançant sistemes de clavegueram adequats. Un 87% de la càrrega contaminant és depurada mitjançant els denominats tractaments secundaris. Finalment, altres tractaments més avançats s'utilitzen per tractar un 72% de la càrrega contaminant.

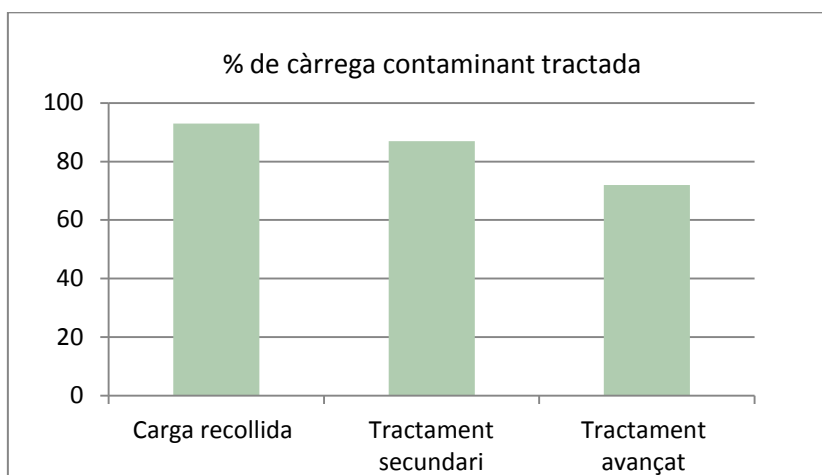


Figura 1: Carga contaminant tractada en aglomeracions de més de 2000 h-eq. Desembre 2006. UE-18. Font: WISE.

1.1.3. Estat actual del sanejament a Espanya

A data de Desembre de 2011 a Espanya hi havia 2.412 aglomeracions urbanes de més de 2.000 h-eq el que implica una càrrega contaminant total de 71.784.819 h-eq. De totes les aglomeracions urbanes identificades, aproximadament unes 650 tenen una població superior a 15.000 h-eq representant el 87% del total de la càrrega generada a Espanya. D'altra banda, s'han definit 837 zones sensibles a l'eutrofització el que representa un 31% del territori nacional.

En una anàlisi detallada per Comunitats Autònomes, la Figura 2 mostra el volum d'aigua residual total tractat per cadascuna d'elles (hm^3/dia) així com per habitant ($\text{m}^3 \cdot \text{hab}/\text{dia}$) per a l'any 2010.

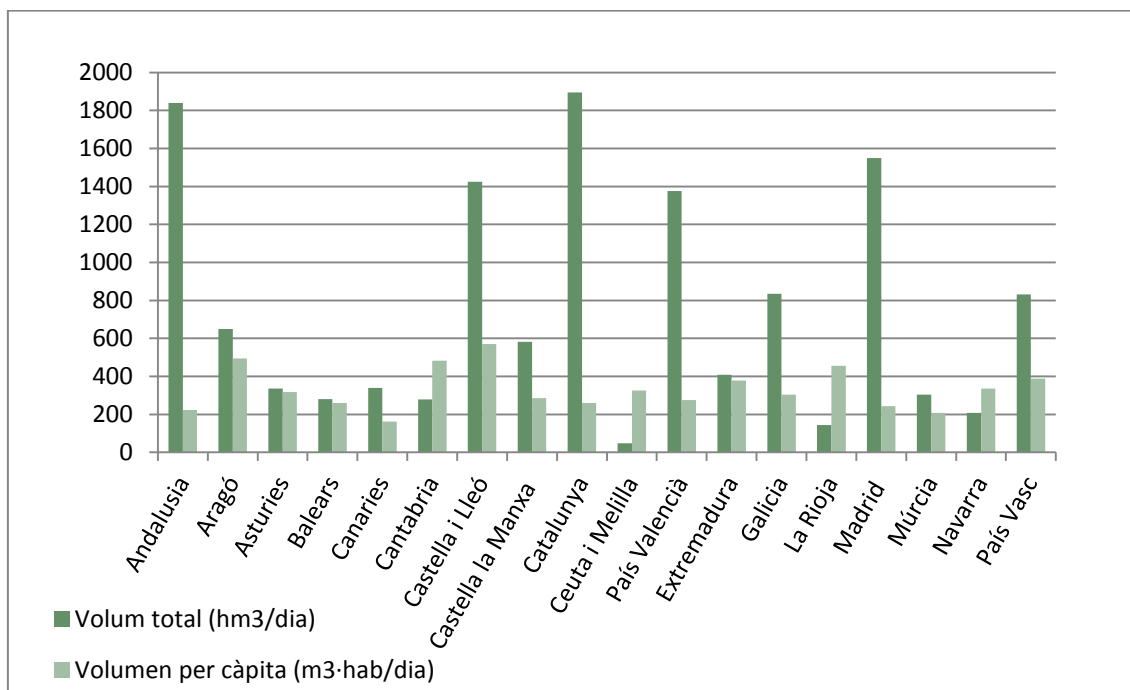


Figura 2: Aigua residual tractada per comunitats autònomes el 2010. Elaboració pròpia, font INE.

S'observa que la comunitat autònoma on es tracta un major volum d'aigua residual és Catalunya seguida d'Andalusia i Madrid. No obstant això, quan es té en compte la població de cada regió, l'ordenació és diferent. Sota aquest criteri, són Castella i Lleó, Aragó i Cantàbria les tres regions que tracten major volum per càpita d'aigua residual.

Si ens centrem en de la gestió de recursos hídrics, hem de tenir en compte els problemes endèmics d'escassetat d'aigua existents en determinades regions espanyoles. En els últims anys l'ús de fonts d'aigua no convencionals, com són la reutilització d'aigua regenerada i la dessalació d'aigua de mar, ha adquirit una gran importància. Aquest subministrament d'aigua és especialment rellevant a les àrees del sud-est peninsular i els arxipèlags tant Balear com a Canari donada l'escassetat i irregularitat dels recursos hídrics convencionals en aquests territoris.

El volum total d'aigua regenerada reutilitzada a Espanya durant l'any 2010 va ser 1.346.008 m³/dia. La Figura 3 mostra la distribució d'aquest volum per CC.AA. S'observa que més d'un terç del total d'aigua és reutilitzada a la regió de València seguida de les regions d'Andalusia i Múrcia. D'altra banda, hi ha regions com Navarra, Cantàbria o Astúries que per les seves condicions climàtiques no necessiten fer ús d'aquesta font alternativa de recursos hídrics

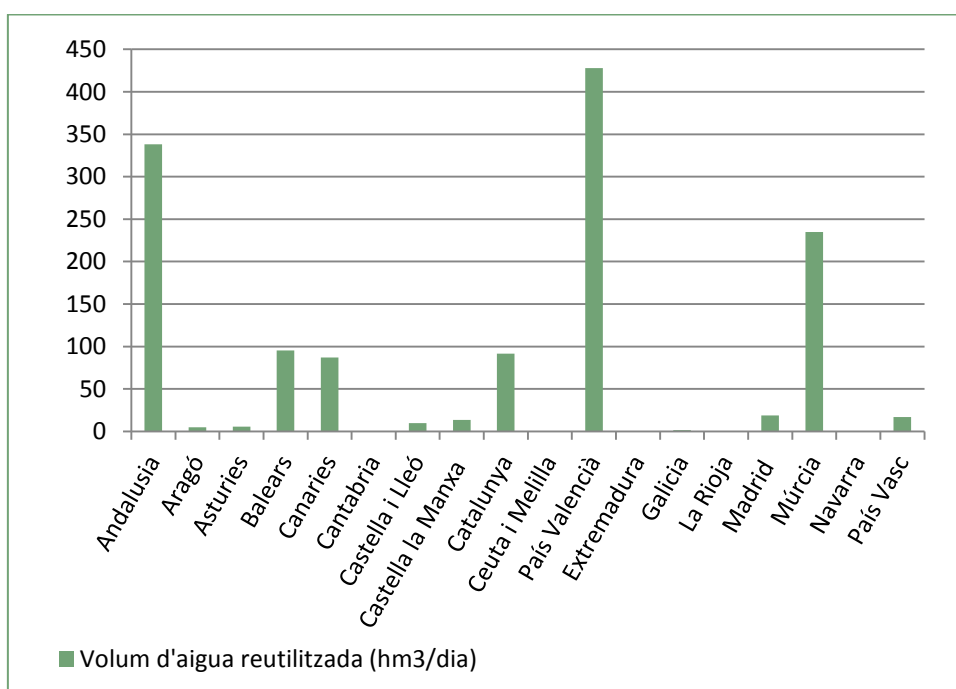


Figura 3: Aigua regenerada reutilitzada per regions. Elaboració pròpia, font INE.

1.1.4. Estat actual del sanejament a Catalunya

Les estacions depuradores d'aigües residuals i pretractaments que funcionen actualment a Catalunya garanteixen un adequat retorn al medi de les aigües prèviament utilitzades i eviten el deteriorament de les masses d'aigua, principi bàsic de la **Directiva marc de l'aigua**. L'actual xarxa permet tractar els cabals d'aigua residual del 90% de la població de Catalunya. La planificació hidrològica en l'àmbit del sanejament preveu construir 1.544 estacions en l'horitzó 2014 per tractar també les aigües de tots els nuclis inferiors a 2.000 h-eq.

1.1.5. La depuració d'aigües

El **tractament d'aigües residuals** consisteix en una sèrie de processos físics, químics i biològics que tenen com finalitat eliminar els contaminants de l'aigua efluent per l'ús humà. L'objectiu del tractament és produir aigua neta o reutilitzable en l'ambient i un residu sòlid o fang (també anomenat llot) convenient per a la seva disposició o reús.

El cicle de l'aigua a una depuradora convencional

La línia d'aigües d'una estació depuradora d'aigües residuals clàssica(d'ara en endavant EDAR) està formada per el:

- Desbast: els sòlids de mida gran que arriben amb l'aigua entrant, procedent dels usos urbans i industrials, són separats mitjançant unes reixes de desbast. Evita problemes de manteniment i funcionament en els processos posteriors.
- Desarenador: aquest equip té com a objectiu separar les sorres i la MES més grossa que han arribat amb l'efluent que cal tractar. La sorra pot provocar desgast en els equips.
- Desgreixador: en aquesta fase els greixos presents en les aigües són retirats per flotació.
- Decantació primària: en aquests equips es produeix la sedimentació dels floculs de matèria orgànica i inorgànica, que es dipositen en el fons del decantador. Les depuradores biològiques poden incloure aquest procés o no, depenent del grau de contaminació de l'aigua entrant.
- Reactor biològic: és l'equip on es digereix la matèria orgànica present en les aigües residuals per mitjà de l'activitat biològica dels microorganismes que hi ha a l'aigua. Aquesta activitat s'optimitza amb la incorporació d'aire o d'oxigen. En aquest procés també es pot aconseguir la reducció dels compostos de nitrogen, de fòsfor i de nutrients presents en l'aigua residual.
- Decantació secundària: en aquest recinte es realitza la separació de l'aigua depurada dels fangs biològics. Una part d'aquests fangs es redirigeix cap al reactor biològic i una altra es condueix cap a l'espessidor de fangs. Les aigües depurades són abocades al medi receptor o bé prossegueixen el seu tractament en equips de depuració anomenats terciaris.

La línia de tractament dels fangs és tant important com la de l'aigua. L'objectiu bàsic és reduir el volum i la quantitat d'aigua dels fangs primaris i secundaris per poder transportar-los i fer-ne un altre ús. Normalment està formada per el:

- Espessidor de fangs: en aquest equip els fangs o la matèria decantada es concentren, es barregen i s'homogeneïtzen per tal de reduir-ne el volum i poder tractar-los posteriorment amb més eficàcia.
- Digestor de fangs: en aquest equip els fangs espessits s'estabilitzen i se n'elimina la part fermentable. Aquest és un procés que es pot fer aprofitant l'activitat biològica dels mateixos microorganismes presents en els fangs o mitjançant l'addició de compostos químics. Aquest procés pot ser de tipus aeròbic o anaeròbic, és a dir, amb presència o absència d'oxigen.
- Deshidratació de fangs: amb aquest procés es redueix el contingut d'aigua en els fangs per disminuir-ne el volum i, d'aquesta manera, fer que es puguin manipular més fàcilment. El destí final dels fangs pot ser la valorització agronòmica, la valorització energètica, el compostatge o la disposició en dipòsits controlats.

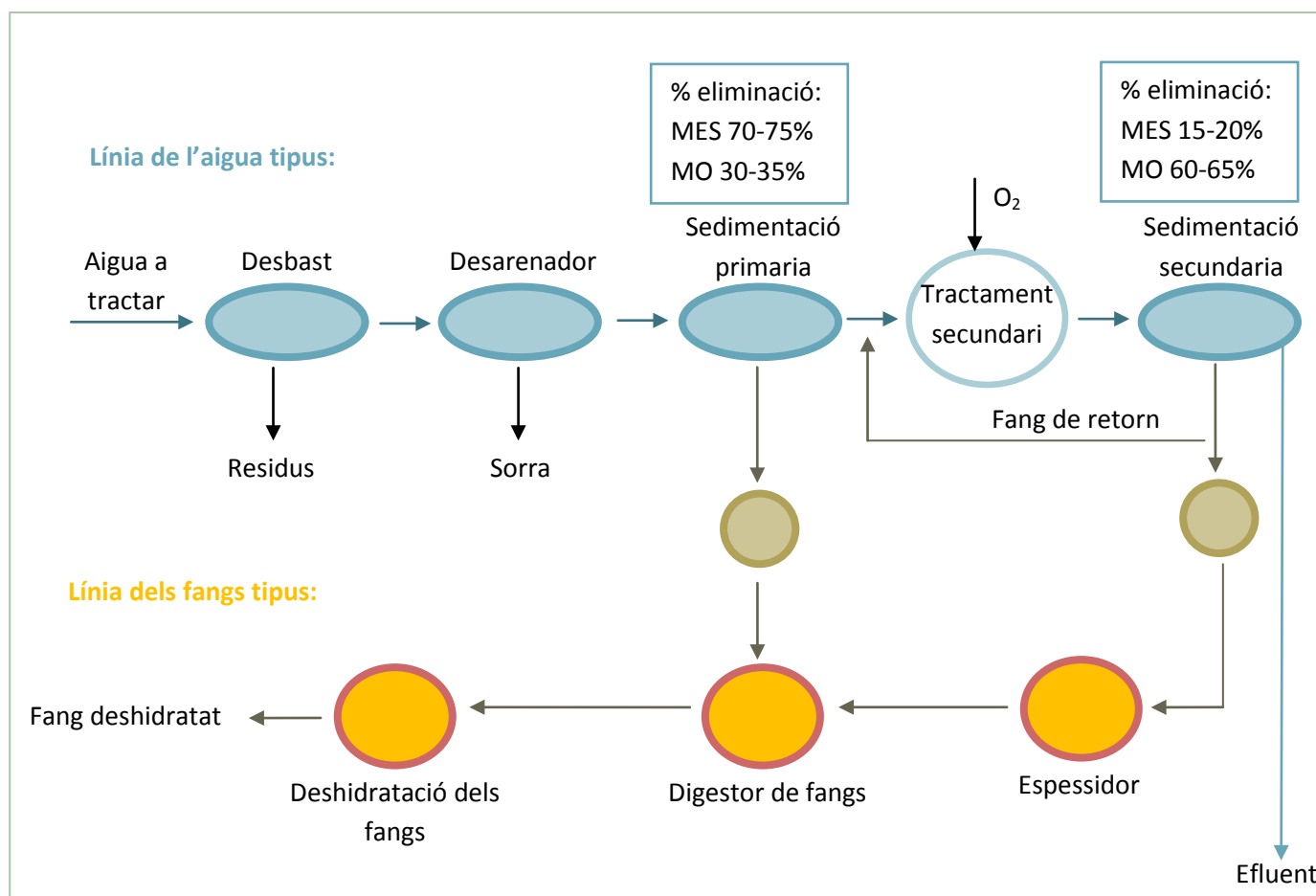


Figura 4: Línies de tractament d'una EDAR clàssica.

Investigació

Les últimes dècades, la comunitat científica ha centrat els seus esforços en l'estudi per eliminar els **contaminants químics** que tenen més presència a les aigües residuals industrials, desenvolupant mètodes efectius per la seva eliminació. Els fenols i els seus derivats clorats són probablement els contaminants orgànics més presents en les aigües residuals d'origen industrial. La presència en el medi ambient d'aquestes substàncies s'han regulat mitjançant diferents disposicions legislatives i alguns d'ells (clorofenol, diclorofenol, triclorofenol i tetraclorofenol) són contaminants prioritaris segons l'Agència de Protecció Ambiental del Estats Units (USEPA).

No obstant això, el desenvolupament de tècniques analítiques més sensibles dels últims anys ha permès detectar la presència d'altres compostos potencialment perillosos, denominats **contaminants emergents** i concentracions més petites dels compostos ja coneguts. Aquestes substàncies es defineixen com a contaminants que amb anterioritat eren desconeguts o no reconeguts com a tal, la presència de la qual en el medi ambient no es necessàriament nova, però si ho és la preocupació per les possibles conseqüències de la mateixa perquè el coneixement sobre la seva presència en el medi és escàs. Destacar que es tracta de substàncies amb elevada producció i consum, per tant la introducció al medi ambient és continua i no necessiten ser persistents per produir efectes negatius.

La llista de contaminants emergents inclou una àmplia varietat de productes d'ús diari amb aplicacions tant industrials com domèstiques. Alguns d'ells, com els **pesticides**, ja estaven subjectes a la legislació en el medi aquàtic, però el descobriment d'intermedis tòxics de degradació en el mitjà natural ha renovat l'interès pels mateixos. En altres casos, com en el dels **fàrmacs**, la presa de consciència del risc que ocasiona la seva presència en el medi ambient és relativament recent, i no es tenen dades suficients per una valoració apropiada del seu impacte.

1.1.6. Productes farmacèutics

L'impacte ambiental de productes farmacèutics i productes de cura personal (en anglès pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) és en gran part especulatiu. Els PPCPs són substàncies utilitzades per persones, per personal de la salut o per raons cosmètiques i els productes utilitzats per la agroindústria per impulsar el creixement o la salut del bestiar. Els PPCPs s'han detectat en masses d'aigua de tot el món. Encara no es coneixen els efectes d'aquestes substàncies químiques en els éssers humans i el medi ambient, per això l'estudi dels efectes que poden arribar a ocasionar centra molts projectes d'investigació (EPA, abril 2013).

Els PPCPs inclouen:

- medicaments amb i sense recepta
- medicaments veterinaris,
- fragàncies,
- cosmètics,
- productes de filtre solar,
- agents de diagnòstic,
- preparats nutricionals (vitamines, vigoritzants...)

Fonts d'origen dels PPCPs:

- humans a través de les excrecions,
- residus de fabricació de productes farmacèutics (definides i controlades),
- residus d'hospitals,
- drogues il·lícites,
- ús de medicaments en la veterinària, especialment antibiòtics i esteroides

Alguns PPCPs són tractats fàcilment i descompostos pels éssers humans i es degraden ràpidament en el medi ambient. Altres, en canvi, no es descomponen amb facilitat. La probabilitat o la facilitat amb la que es degrada una substància depèn de la seva composició química.

Els PPCPs que no es dissolen amb relativa facilitat, com no s'evaporen a temperatures normals entren a formar part de les masses d'aigua i dels sediments.

Un estudi realitzat per United States Geological Survey publicat en 2002 va trobar quantitats detectables de PPCPs en el 80% de 139 mostres repartides en 30 Estats. Els productes farmacèutics més comuns detectats van ser esteroides i medicaments sense prescripció;

detergents, retardants de la flama, pesticides, hormones naturals i sintètiques, i també es van trobar una varietat d'antibiòtics i medicaments dispensats amb recepta (U.S. Geological Survey, abril 2013).

En una EDAR els fàrmacs i els productes de cura personal poden mineralitzar-se, no degradar-se, retenir-se parcialment en els fangs produïts o metabolitzar-se en compostos intermedis que s'acaben alliberant-se a les aigües naturals.

La Taula 1.1 estableix una calcificació dels diferents grups de fàrmacs més comuns en funció de la seva activitat terapèutica, així com l'interval de concentració en el qual solen trobar-se en les aigües residuals.

Tractament mèdic	Fàrmac	Compost (interval de concentració, µg/L)
Infeccions	Antibiòtics	Sulfametoxazol (0,02-0,58), ofloxacina (0,006-0,052), ciprofloxacina (0,006-0,06), trimetoprima (0,11-0,37), penicil·lina (< 0,025)
Analgèsics/ antipirètics	Analgèsics, antipirètics Antiinflamatoris sense esteroides	Acetaminofeno (10-23,3) Diclofenaco (0,01-510), naproxeno (0,5-7,84), ibuprofè (0,49-990), ketoprofè (0,13-3),
Medicaments que afecten al sistema nerviós central	Antiepilèptics Estimulants	Carbamazepina (0,1-1,68) Cafeïna (3,2-11,4)
Medicaments cardiovasculars	β-bloquejants Reductors del colesterol i triglicèrids	Propanolol (0,05), atenolol (0,01-0,73), metoprolol (0,01-0,39) Acido clofibríco (0,47-170), gemfibrozilo (0,3-3), bezafibrato (0,1-7,60)
Tractaments endocrinològics	Hormones esteroides	17α-etinilestradiol (0,001), estrona, 17β-estradiol, estriol (<0,01)
Halògens orgànics	Contrast iodat de raig-X	Iopromida (0,026-7,5), iomeprol (1,6)

Taula 1.1 Fàrmacs detectats amb major freqüència a les aigües residuals. Font: Cortina et al., 2012.

Els fàrmacs estan dissenyats per actuar en un organisme que pot ser humà o animal, però poden donar-se efectes secundaris en altres éssers vius. Encara que alguns estudis han demostrat el potencial tòxic d'alguns compostos farmacèutics el coneixement en aquest camp es limita, i més si tenim en compte que de les mesclades de substàncies amb altres compostos químics poden sorgir nous efectes.

Alguns d'aquests compostos s'engloben dins la categoria d'**interferents endocrins**, substàncies capaces d'alterar l'equilibri hormonal. Els disruptors endocrins són compostos que poden bioacumular-se en els éssers vius degut a la seva elevada lipofília i els seus efectes són particularment alarmants en els organismes aquàtics.

1.1.7. Productes fitosanitaris

El producte fitosanitari o plaguicida es defineix, segons l'Organització Mundial de la Salut (OMS) com aquella substància o barreja de substàncies destinades a prevenir l'acció de, o destruir directament, insectes (insecticides), àcars (acaricides), mol·luscs (mol·lusquicida), rosegadors (rodenticida), fongs (fungicides), males herbes (herbicides), bacteris (antibiòtics i bactericides) i altres formes de vida animal o vegetal perjudicials per a la salut pública i també per a l'agricultura (és a dir, considerats com a plagues i per tant susceptibles de ser combatuts amb plaguicides); durant la producció, emmagatzematge, transport, distribució i elaboració de productes agrícoles i els seus derivats. Entre els productes fitosanitaris s'inclouen també els defoliants, dessecants i les substàncies reguladores del creixement vegetal o fitorreguladores.

Els plaguicides també poden classificar-se en funció de la seva composició química diferenciant entre altres els grups de fenilurees, amides, substàncies clorofenòliques, derivats de l'acid fenoxiacètic, triacines i carbamants.

Els medicaments d'ús humà o veterinari i els mecanismes de control biològic queden fora d'aquesta denominació.

Els plaguicides s'empren per al control de plagues en l'agricultura intensiva des dels anys 50 i el seu ús ha anat en augment del 6-8% per any en els últims anys. En concret, l'agricultura en hivernacles, que requereix aproximadament 200 vegades més quantitat de pesticides que l'agricultura tradicional, ha crescut de manera exponencial en els països del àrea Mediterrània en els últims anys. L'augment de l'acceptació de les llavors de soja, cotó i blat de moro modificades genèticament ha comportat un augment de l'ús dels plaguicides. Diferents estudis en països de la UE han mostrat la presència de plaguicides en aigües superficials (Liess et al., 2005), incloent des de sèquies i rierols adjacents a camps de cultiu fins a rius i llacs.

Part de la contaminació a gran escala resulta de fonts puntuals i d'usos no agrícoles dels plaguicides, incloent el rentat d'envasos, efluent d'indústries agrícoles i de plantes de fabricació. La contaminació difusa també és important, procedent principalment de l'aplicació en forma d'aerosol en els camps de cultiu, el vessament superficial i el filtrat als col·lectors.

Els beneficis de l'ús de agroquímics són evidents en termes d'increment de la productivitat agrícola i millora de salut pública en el control de malalties (malària, febre groga i dengue). No obstant això, la presència de residus de pesticides en sòl, aigua i aire ha generat riscos potencials tant per a la salut humana com des d'una perspectiva mediambiental, ja que es tracta de compostos tòxics i no biodegradables.

Les triazines clorades són herbicides destinats al control selectiu d'herbes abans i després de la seva germinació. La **atrazina** és el principal representant de les s-triazinas, ja que ha estat un dels herbicides més emprats a tot el món en les últimes dècades (U.S. Department of Agriculture 1995) i és el segon herbicida més empleat a Estats Units, el major consumidor d'aquest tipus de plaguicides del món. Se sol utilitzar, en combinació amb altres herbicides, per combatre herbes tipus gespa o de fulla ampla en cultius de blat de moro i canya de sucre. Pertany a la llista de **substàncies prioritàries (SP)** de la UE (Directiva 2008/105/CE), per la seva baixa biodegradabilitat i la seva elevada vida a l'aigua també aquesta la classifiquen com a substància potencial cancerígena per la USEPA.

Des del seu descobriment en els anys 50, els compostos derivats de la fenilurea s'han utilitzat àmpliament per prevenir el creixement de plantes indesitjades. El **diurón** és un inhibidor de la fotosíntesi que s'emptra en baixa concentració com a herbicida selectiu per controlar la germinació d'herbàcies i herbes de fulla ampla en nombrosos cultius com a canya de sucre, pinya, alfals, raïms, cotó i menta mentre que a major concentració actua de manera no selectiva. Està considerat com a substància prioritària per la UE (Directiva 2008/105/CE).

La última notícia relacionada amb els productes fitosanitaris a nivell europeu data del dia 29 d'abril. Quinze dels vint-i-set estats membres van votar a favor de la suspensió de dos anys de l'ús dels plaguicides neonicotinoides (clothianidina, thiametoxam e imidacloprid). Aquesta votació es va basar en una sèrie de prestigiosos estudis científics que vinculen els neonicotinoides (l'insecticida més utilitzat del món) amb el gran número de morts d'abelles reina i en el nombre d'abelles desaparegudes que no són capaces de tornar al seu rusc quan surten a recol·lectar pol·len.

1.1.8. Biocides

Els biocides poden ser substàncies químiques sintètiques o d'origen natural o microorganismes que estan destinats a destruir, contrarestar, neutralitzar, impedir l'acció o exercir un control d'un altre tipus sobre qualsevol organisme considerat nociu per a l'home. Les substàncies biocides en general actuen a nivell de la membrana cel·lular del microorganisme, penetrant-la i destruint els sistemes que permeten viure al microorganisme. El biocida provoca la ruptura de la paret proteica i penetra en el seu interior interrompent les reaccions bioquímiques que sustenten la vida en l'organisme.

1.2. Marc legislatiu. Les substàncies prioritàries dins la Directiva Marc de l'Aigua

El concepte de qualitat d'aigua fa referència a un conjunt de característiques físiques, químiques i biològiques, que la fan adequada per a un ús determinat, per la qual cosa no existeix a Espanya una única llei que indiqui una sèrie de paràmetres i els valors a partir dels quals un aigua es consideraria contaminada. La normativa vigent en matèria d'aigües es troba dispersa en una àmplia varietat d'eines legislatives que presenten diferents nivells de competència: europeu (directives, decisions), nacional (reials decrets, lleis) o autonòmic (lleis, decrets legislatius), aspectes a regular (paràmetres de qualitat, freqüències de mostreig i anàlisi, etc.) i àmbits d'aplicació (aigües de consum humà, aigües subterrànies, aigües destinades a la producció d'aigua potable, etc.).

1.2.1. La Directiva Marc de l'Aigua (DMA)

La política en matèria d'aigües es sustenta, amb caràcter general, en la Directiva Marc de l'Aigua (Directiva 2000/60/CE), creada pels estats membres amb l'ambició objectiu de retornar els sistemes aquàtics a un estat ecològic adequat i promoure un ús sostenible de l'aigua.

L'article número 16 de la Directiva Marc de l'Aigua "estratègies contra la contaminació de l'aigua" descriu els passos a seguir per millorar la qualitat de les masses d'aigua.

Article 16:

1) El Parlament Europeu i el Consell han d'adoptar mesures específiques per combatre la contaminació de les aigües causada per determinats contaminants o grups de contaminants que representin un risc significatiu per al medi aquàtic o a través d'aquest, inclosos els riscos d'aquesta índole per a les aigües utilitzades per a la captació d'aigua potable. Per als contaminants esmentats, les mesures han d'estar orientades a reduir progressivament els abocaments, les emissions i les pèrdues, i, per a les substàncies perilloses prioritàries, a interrompre o suprimir gradualment tals abocaments, emissions i pèrdues.

2) La Comissió ha de presentar una proposta que estableixi una llista de substàncies prioritàries que presentin un risc significatiu per al medi aquàtic o a través d'aquest. Cal establir un ordre prioritari entre les substàncies que han de ser objecte de mesures, basant-se en el risc existent per al medi aquàtic o a través d'aquest.

3) La proposta de la Comissió ha d'establir també les substàncies perilloses prioritàries.

4) La Comissió ha de revisar la llista de substàncies prioritàries adoptada al més tard quatre anys després de l'entrada en vigor de la present Directiva i almenys cada quatre anys a partir d'aquesta data, i presentar les propostes que corresponguin.

5) En elaborar la seva proposta, la Comissió ha de tenir en compte les recomanacions del Comitè científic de la toxicitat, l'ecotoxicitat i el medi ambient, dels Estats membres, del Parlament Europeu, de l'Agència Europea del Medi Ambient, dels programes d'investigació comunitaris, de les organitzacions internacionals en què sigui Part la Comunitat, de les organitzacions empresarials europees, incloses les que representen les petites i mitjanes empreses, i de les organitzacions ecologistes europees, així com altra informació pertinent de què tingui coneixement.

6) Respecte a les substàncies prioritàries, la Comissió ha de presentar propostes de controls per a:

- la reducció progressiva d'abocaments, emissions i pèrdues de les substàncies de què es tracti, i, en particular,

- la interrupció o la supressió gradual dels abocaments, les emissions i les pèrdues de les substàncies determinades a l'apartat 3, inclòs un calendari apropiat per dur-ho a terme.

7) La Comissió ha de presentar propostes relatives a les normes de qualitat aplicables a les concentracions de substàncies prioritàries a les aigües superficials, els sediments o la biota.

Decisió nº 2455/2001/CE

El primer pas va ser definir, mitjançant la **Decisió 2455/2001/CE**, una primera llista de substàncies prioritàries que conformarien l'annex X de la DMA. Aquestes substàncies van ésser seleccionades d'entre les que presentaven un risc significatiu per a, o via el medi aquàtic, utilitzant els mètodes descrits a l'article 16 de la DMA.

Directiva 2008/105/CE (EQSD)

Aquesta primera llista va ser reemplaçada per l'annex II de la Directiva sobre normes de qualitat ambiental (**Directiva 2008/105/CE**) (EQSD), també coneguda com la Directiva de substàncies prioritàries. Aquesta estableix per a les substàncies les normes de qualitat mediambiental (EQS) de les aigües superficials (rius, llacs, transició i costera) i confirma la seva designació com prioritat o com a substància perillosa prioritària.

Tal i com es requereix a l'article número 16 de la DMA i a la EQSD, la Comissió va revisar la llista de substàncies prioritàries i el 2012 va presentar una proposta que modifica la DMA en matèria de substàncies prioritàries.

Segons l'annex V, punt 1.4.3 de la DMA i l'article 1 de la EQSD, un bon estat químic d'una massa d'aigua s'assoleix quan compleix amb tots els paràmetres per a totes les substàncies prioritàries i altres contaminants enumerats a l'annex I de la EQSD.

1.3. Proposta de la Directiva que modifica la DMA i la EQSD

La **Proposta COM(2011)876** inclou una segona llista revisada de substàncies prioritàries que modifica les aprovades l'any 2008. A més inclou una sèrie de disposicions per millorar el funcionament de la legislació. Les principals característiques de la proposta són:

- 15 substàncies prioritàries addicionals, 6 d'elles senyalades com a substàncies perilloses prioritàries.
- Normes de qualitat ambiental més estrictes per a 4 substàncies prioritàries i valors revisats per a altres 3.
- La designació de 2 substàncies prioritàries com a substàncies perilloses prioritàries.
- La introducció de les normes de la biota de varies substàncies.
- Disposicions per millorar l'eficiència de la supervisió i la claredat dels informes de les substàncies persistents, bioacumulables i les de caràcter tòxic (PBT).
- Establir una "llista d'alerta" amb l'objectiu de recollir dades de seguiment per valorar futures revisions de la llista de substàncies prioritàries.

La proposta COM(2011)876 ve acompanyada per un informe anterior (COM(2011)875) de la Comissió al Parlament Europeu i del Consell sobre el resultat de la revisió de l'annex X de la Directiva 2000/60/CE sobre substàncies prioritàries en l'àmbit de la política de l'aigua.

1.4. Marc legislatiu de les aigües residuals urbanes

En matèria d'aigües residuals, la **Directiva 91/271/CEE**, relativa al tractament de les aigües residuals urbanes, assenyala la necessitat que els abocaments industrials que entrin en els sistemes col·lectors i instal·lacions de tractament d'aigües residuals urbanes se sotmetin a un tractament previ per garantir que no provoquin efectes nocius sobre les persones i el medi ambient. La Directiva transposada a l'ordenament jurídic espanyol com a Real Decreto/Ley 11/1995 afegeix termes com zona sensible i comença a definir les dates d'actuació per millorar el sanejament.

La **Directiva 96/61/CE**, traslladada a l'ordenament jurídic espanyol com la Llei 16/2002, de prevenció i control integrat de la contaminació, estableix mesures per evitar les emissions d'activitats contaminants en l'aigua a fi d'aconseguir un nivell elevat de protecció del medi

ambient. En el seu Annex III recull una llista de les principals substàncies contaminants preses en consideració, entre les quals s'inclouen els compostos organohalogenats amb un esment específic.

El Pla de sanejament a Catalunya, acordat pel Govern el 7 de novembre de 1995, va ser l'instrument amb el qual es va donar compliment a la Directiva 91/271/CEE. Es va aprovar el primer Programa de sanejament d'aigües residuals de Catalunya (en endavant PSARI-I) atenent la situació dels abocaments industrials on els objectius van ser fixats per l'any 1998. Diverses raons determinen que calgui procedir a la revisió del PSARI-I: el temps transcorregut, l'experiència acumulada i l'establiment de nous objectius de qualitat. A més el nou programa s'ha d'integrar en el Pla hidrològic de conques internes (PHCIC) aprovat pel Reial Decret 1664/1998 i en el VI Programa d'acció en matèria de medi ambient aprovat per la UE el 22 de juliol de 2002 es van tenir en compte per la redacció del **PSARI-2003**.

El Programa de sanejament d'aigües residuals urbanes 2005 (en endavant **PSARU 2005**) és l'altre instrument de la planificació hidrològica que desenvolupa el Pla de sanejament de Catalunya aprovat pel Govern de la Generalitat, en data 7 de novembre de 1995, que té com a objecte la definició de totes les actuacions destinades a la reducció de la contaminació originada per l'ús domèstic de l'aigua, que permetin l'assoliment dels objectius de qualitat de l'aigua. Les mesures d'actuació es van dividir en dos escenaris (del 2006 al 2008 i del 2009 al 2014).

1.5. Objectius del treball

Una infinitat de compostos i substàncies d'ús comú i àmpliament utilitzades, amb efectes pràcticament desconeguts sobre els éssers humans i el medi ambient, són presents a les aigües residuals que diàriament tracten les EDARS disseminades pel territori. Els avenços en les tècniques d'anàlisi ha permès detectar aquests contaminants emergents en rius, llacs i embassaments, però també a les capçaleres de les plantes depuradores. En aquest sentit, resulta necessari, per no dir imprescindible, desenvolupar tractaments eficaços per la seva eliminació tenint en compte les condicions en que aquestes substàncies es troben a les aigües residuals.

Les aigües residuals produïdes en el rentat de tancs de fabricació i envasos de pesticides contenen elevades concentracions d'aquests compostos. Aquests efluentes suposen una seriosa amenaça per al medi ambient, i han de tractar-se mitjançant sistemes avançats abans d'abocar-se a llera, o bé al efluent d'una EDAR. Entre les diferents estratègies que poden emprar-se per al tractament d'aquests compostos trobem el tractament conjunt de processos d'oxidació avançada i biològics (Oller et al., 2011), o bé de bioreactors de membrana i filtració.

Les EDARs reben una gran quantitat de matèria orgànica biodegradable amb traces de compostos farmacèutics i de PCP (personal care products). Està estudiat que els tractaments convencionals de fangs activats no eliminen aquestes substàncies. La completa eliminació d'aquest tipus de contaminants requereix una millora de l'eficàcia dels processos biològics i un tractament terciari en podria ser la solució (Rosal et al. 2010).

L'objectiu del present treball és l'estudi de diferents tractaments per a l'eliminació d'una sèrie de microcontaminants presents en les aigües residuals, tant d'origen industrial (substàncies biocides i herbicides) com a urbà (fàrmacs). Aquest objectiu principal engloba altres objectius més definits:

- Estudi de les substàncies prioritàries, classificació i definició de les principals conseqüències que poden tenir aquests compostos quan entren en contacte amb els éssers humans o són alliberades al medi ambient.
- Definir la situació actual dels interferents endocrins, enumerar els efectes que causen als éssers humans i aprofundir en les estratègies que el grup de treball de la Unió Europea està redactant en aquestes dates.
- Estudi del Reglament REACH, element clau per al control de les substàncies que s'introdueixen a la xarxa de col·lectors. A dia d'avui substàncies incloses a la llista de les SP no estan recollides en cap legislació sobre pesticides, biocides o productes farmacèutics.
- Estudi de la viabilitat d'utilitzar processos biològics per a la eliminació de compostos i contaminants emergents. Estudi de la solució que combina un tractament d'oxidació avançada amb un tractament biològic.
- Estudi de la viabilitat d'eliminar compostos emergents mitjançant un sistema que combina els bioreactors de membrana amb la osmosi inversa.
- Estudi de les estratègies i les opcions escollides a diferents països de la Unió Europea.

2. Estudi dels microcontaminants

2.1. Introducció

La Directiva Marc de l'Aigua va suposar un gran pas en les polítiques de l'aigua del segle XXI, va coordinar diferents mesures en matèria d'aigua potable, de l'aigua de bany, dels abocadors de residus, dels abocaments d'aigua i de les aigües residuals. És a partir d'aquesta data que comencem a prendre consciència de la importància de millorar la qualitat de les masses d'aigua del nostre entorn. Conceptes com substància prioritària o substància preferent o microcontaminant cobren rellevància.

Entenem per **substància prioritària** (SP) aquella que presenta un risc significatiu per el medi aquàtic comú, o a través d'ell, un risc per a les aigües utilitzades per a la captació d'aigua potable. Aquestes substàncies engloben les substàncies perilloses prioritàries (SPP) (BOE-A-2011-1139).

Les **substàncies preferents** són aquells contaminants que presenten un risc significatiu per a les aigües superficials degut a la seva especial toxicitat, persistència i bioacumulació o per la seva importància en el medi aquàtic.

El paràmetres que apareixen en la DMA com a indicativa dels contaminants principals (annex VIII) són:

- 1) Compostos organohalogenats i substàncies que pugin donar origen a compostos d'aquesta classe en el medi aquàtic.
- 2) Compostos organofosforats.
- 3) Compostos organoestànics.
- 4) Substàncies i preparats, o productes que se'n derivin, dels quals s'ha demostrat que tenen propietats cancerígenes, mutàgenes o altres propietats que puguin afectar les funcions tiroïdal, esteroidògena o reproductiva, o altres funcions endocrines, en el medi aquàtic o a través del medi aquàtic.
- 5) Hidrocarburs persistents i substàncies orgàniques tòxiques persistents i bioacumulables.
- 6) Cianurs.
- 7) Metalls i els seus compostos.
- 8) Arsènic i els seus compostos.
- 9) Biocides i productes fitosanitaris.
- 10) Matèries en suspensió.
- 11) Substàncies que contribueixen a l'eutrofització (en particular, nitrats i fosfats).
- 12) Substàncies que exerceixen una influència desfavorable sobre el balanç d'oxigen (i mesurables mitjançant paràmetres com ara DBO o DQO).

Entenem per **microcontaminants** totes aquelles substàncies contaminants susceptibles d'estar presents a l'aigua en concentracions de micrograms per litre ($\mu\text{g/l}$) o inferiors (Cortina et al., 2012).

Depenent del context, l'autor, l'època o la publicació classifiquen els microcontaminants d'una manera o una altra. La més utilitzada és la que relaciona el grup químic de la substància amb el mètode d'agrupació. La taula 2.1. defineix les categories i tipologies de microcontaminants.

Grup químic	Mètode d'agrupació
EDC (Endocrine Disrupting Chemical)	Atenent als efectes toxicològics
PBT (Persistent, Bioaccumulative Toxic) POP (Persistent Organic Pollutant)	Atenent a les seves propietats ambientals
OWC (Organic Wastewater Contaminant)	Atenent a la seva localització i presència
PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Product)	Atenent al seu ús
Priority Pollutant	Atenent al seu criteri regulador
ECC (Emerging Compound of Concern)	Atenent a la seva novetat o nova preocupació
Xenobiotics	Atenent a les seves estructures no típiques a la natura
HPV (High Production Volume) chemical	Atenent a la quantitat (quantitat produïda/ importada en milions de kg/any)
POHO (Pollutant Of Human Origin)	Atenent a la font d'origen

Taula 2.1. Categories i tipologies de microcontaminants. Font: Cortina et al., 2012.

Una altra classificació molt emprada divideix l'origen dels microcontaminants segons la seva procedència i en defineix 8 orígens.

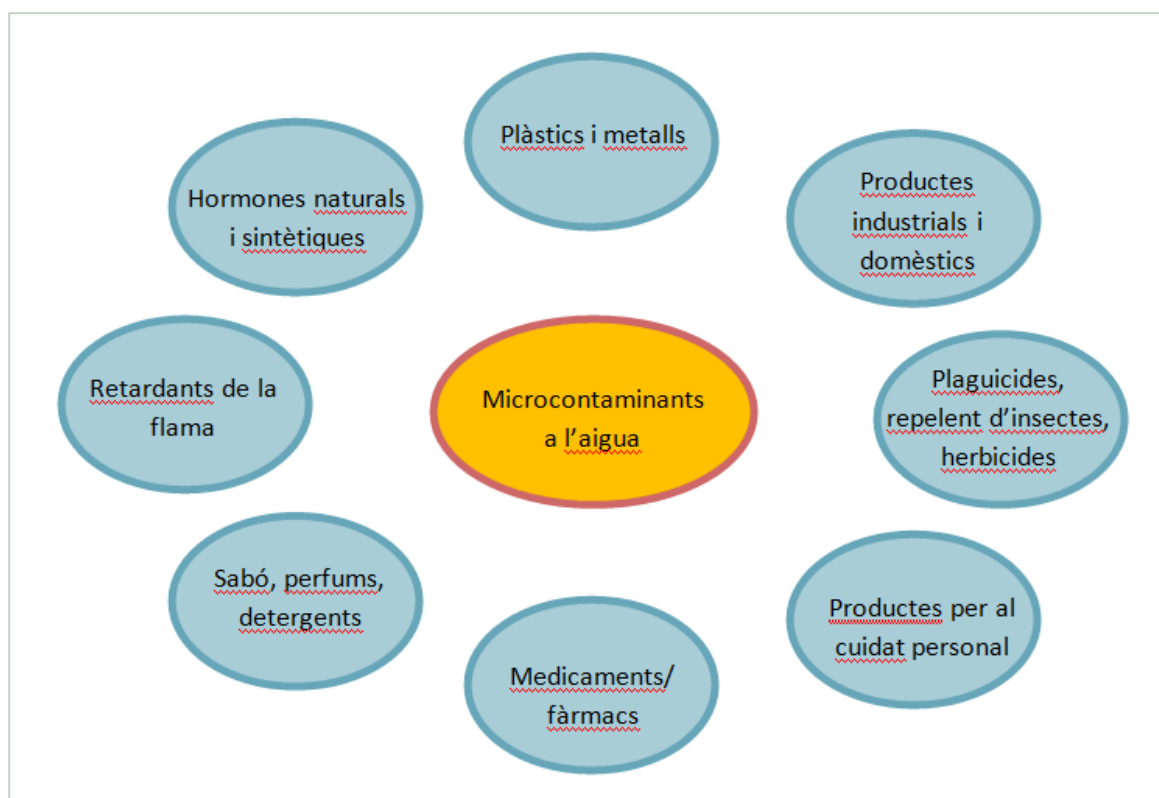


Figura 2.1. Divisió dels microcontaminants segons la seva procedència.

2.2. Llistats de les substàncies prioritàries aprovades

Amb el pas del anys, i complint amb una de les indicacions de la DMA, els paràmetres inclosos com a SP han evolucionat. El coneixement dels efectes que poden causar i el desenvolupament de tècniques d'assaig més sensibles que permeten detectar concentracions molt petites modifiquen els criteris d'elecció.

2.2.1. Decisió 2455/2001/CE

La primera llista aprovada en la **Decisió 2455/2001/CE** determina les 33 substàncies prioritàries que apareix a l'annex X de la Directiva 2000/60/CE. La Taula 2.2. les enumera i indica si es considera substància perillosa prioritària.

Número	Nº CAS ⁽¹⁾	Nº UE ⁽²⁾	Nom de la SP ⁽³⁾	SPP ⁽⁴⁾
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antracè	X*
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	X*
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzè	
(5)	No aplicable	No aplicable	Difenilèteres bromats	X*
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmi i els seus compostos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos, C	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfós	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifós (clorpirifós-etilo)	X*
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP)	X*
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	X*
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X*
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluorantè	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenzè	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	X*
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomo y sus compuestos	X*
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercurio y sus compuestos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftalè	X*
(23)	7440-02-0	231-111-4	Níquel i els seus compostos	
(24)	No aplicable	No aplicable	Nonilfenoles	X
(25)	No aplicable	No aplicable	Octilfenoles	X*
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaclorobenzè	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol	X*
(28)	No aplicable	No aplicable	Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	X*
(30)	No aplicable	No aplicable	Compostos de tributilestany	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobenzens	X*
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometà (cloroform)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	X*

Taula 2.2. Compostos químics inclosos en la DMA com a substàncies prioritàries.

(*) Aquesta substància prioritària està subjecta a estudi per a la seva identificació com possible “substància perillosa prioritària”. La Comissió ha de presentar al Parlament Europeu i al Consell una proposta per a la seva classificació final en un període no superior a 12 mesos.

- (1) CAS: Chemical Abstracts Service.
- (2) Nº UE: Número de registre del Catàleg Europeu de Substàncies Químiques Comercialitzades (EINECS) o de la Llista Europea de Substàncies Químiques Notificades (ELINCS).
- (3) SP: Substància Prioritària. Quan es seleccionen grups de substàncies, a menys que estiguin explícitament senyalats, es defineixen alguns representants típics.
- (4) SPP: Substància Prioritària Perillosa.

El **Reial Decret 60/2011**, del 21 de gener, transposa el contingut de la Directiva 2008/105/CE del Parlament Europeu i del Consell. Aquest Reial Decret té per objecte establir les normes de qualitat ambiental (NCA) per a les substàncies prioritàries i per a altres contaminants de risc en l'àmbit europeu. També incorpora especificacions tècniques de l'anàlisi químic i del seguiment de l'estat de les aigües, i fixa el procediment per calcular les NCA dels contaminants amb l'objectiu d'aconseguir un bon estat de les aigües.

Les normes de qualitat ambiental que s'apliquen a les SP defineixen una mitjana anual^(b) de presència de cada substància i una concentració puntual màxima^(d) sempre en unitats de micrograms per cada litre. A la taula 2.3. es relaciona cada compost amb la seva norma.

Núm	Nom de la substància	NCA-MA ^(b) Aigües superficials continentals ^(c)	NCA-MA ^(b) Altres aigües superficials	NCA- CMA ^(d) Aigües superficials continentals ^(c)	NCA-CMA ^(d) Altres aigües superficials
(1)	Alacloro	0,3	0,3	0,7	0,7
(2)	Antraceno	0,1	0,1	0,4	0,4
(3)	Atrazina	0,6	0,6	2	2
(4)	Benzè	10	8	50	50
(5)	Difenilèters bromats (Pentabromodifenileter; congèneres n ^{os} 28, 47, 99, 100, 153 y 154) ^(e)	0,0005	0,0002	no aplicable	no aplicable
(6)	Cadmi i els seus compostos (en funció de las classes de dureza de l'aigua) ^(f)	≤ 0,08 (Classe1)	0,2	≤ 0,45 (Classe 1)	≤ 0,45 (Classe 1)
		0,08 (Classe 2)		0,45 (Classe 2)	0,45 (Classe 2)
		0,09 (Classe 3)		0,6 (Classe 3)	0,6 (Classe 3)
		0,15 (Classe 4)		0,9 (Classe 4)	0,9 (Classe 4)
		0,25 (Classe 5)		1,5 (Classe 5)	1,5 (Classe 5)
(6 bis)	Tetraclorur de carboni ^(l) (g)	12	12	no aplicable	no aplicable
(7)	Cloroalcanos C ₁₀₋₁₃	0,4	0,4	1,4	1,4
(8)	Clorfenvinfós	0,1	0,1	0,3	0,3
(9)	Clorpirifós ^(l) (Clorpirifós etil)	0,03	0,03	0,1	0,1

Núm	Nom de la substància	NCA-MA ^(b) Aigües superficials continentals ^(c)	NCA-MA ^(b) Altres aigües superficials	NCA- CMA ^(d) Aigües superficials continentals ^(c)	NCA-CMA ^(d) Altres aigües superficials
(9 bis)	Plaguicides de tipo ciclodieno	$\Sigma = 0,01$	$\Sigma = 0,005$	no aplicable	no aplicable
	Aldrín ^(g)				
	Dieldrín ^(g)				
	Endrín ^(g)				
	Isodrín ^(g)				
(9 ter)	DDT total ^{(g) (h)}	0,025	0,025	no aplicable	no aplicable
	p,p' - DDT ^(g)	0,01	0,01	no aplicable	no aplicable
(10)	1,2 – Dicloroetano ^(l)	10	10	no aplicable	no aplicable
(11)	Diclorometano	20	20	no aplicable	no aplicable
(12)	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	1,3	1,3	no aplicable	no aplicable
(13)	Diurón ^(l)	0,2	0,2	1,8	1,8
(14)	Endosulfán	0,005	0,0005	0,01	0,004
(15)	Fluoranteno ^(k)	0,1	0,1	1	1
(16)	Hexaclorobenceno ^(l)	0,01 ⁽ⁱ⁾	0,01 ⁽ⁱ⁾	0,05	0,05
(17)	Hexaclorobutadieno	0,1 ⁽ⁱ⁾	0,1 ⁽ⁱ⁾	0,6	0,6
(18)	Hexaclorociclohexano	0,02	0,002	0,04	0,02
(19)	Isoproturón ^(l)	0,3	0,3	1	1
(20)	Plomo y sus compuestos	7,2	7,2	no aplicable	no aplicable
(21)	Mercurio y sus compuestos	0,05 ⁽ⁱ⁾	0,05 ⁽ⁱ⁾	0,07	0,07
(22)	Naftaleno	2,4	1,2	no aplicable	no aplicable
(23)	Níquel y sus compuestos	20	20	no aplicable	no aplicable
(24)	Nonilfenol	0,3	0,3	2	2
	4-Nonilfenol	0,3	0,3	2	2
(25)	Octilfenol {[4-(1,1',3,3' - tetrametilbutil)fenol]}	0,1	0,01	no aplicable	no aplicable
(26)	Pentaclorobenceno	0,007	0,0007	no aplicable	no aplicable
(27)	Pentaclorofenol	0,4	0,4	1	1
(28)	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) ⁽ⁱ⁾	no aplicable	no aplicable	no aplicable	no aplicable
	Benzo(a)pireno	0,05	0,05	0,1	0,1
	Benzo(b)fluoranteno	$\Sigma = 0,03$	$\Sigma = 0,03$	no aplicable	no aplicable
	Benzo(k)fluoranteno				
	Benzo(g,h,i)perileno	$\Sigma = 0,002$	$\Sigma = 0,002$	no aplicable	no aplicable
	Indeno(1,2,3-cd)pireno				
(29)	Simazina	1	1	4	4
(29 bis)	Tetracloroetileno ^(g)	10	10	no aplicable	no aplicable
(29 ter)	Tricloroetileno ^(g)	10	10	no aplicable	no aplicable
(30)	Compuestos de tributilestaño (Catió de tributilestaño)	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015
(31)	Triclorobencenos	0,4	0,4	no aplicable	no aplicable
(32)	Triclorometano	2,5	2,5	no aplicable	no aplicable
(33)	Trifluralina	0,03	0,03	no aplicable	no aplicable

Taula 2.3. Normes de qualitat en aigües superficials per a cada compost. Unitats en µg/l.

- (c) Les aigües superficials continentals inclouen els rius, els llacs, les masses d'aigua artificials o molt modificades connexes.
- (d) Quan en la NCA-CMA s'indica << no aplicable>> es considera que els valors de NCA-CMA protegeixen contra els pics de contaminació a curt termini en el cas del abocaments continus, ja que són significativament inferiors als valors calculats sobre la base de la toxicitat aguda.
- (e) Pel que fa al grup de substàncies prioritàries incloses en els difenilèters bromats (5), s'estableix una NCA solament per als congèneres nombres 28, 47, 99, 100, 153 i 154.
- (f) Pel que fa al cadmi i els seus compostos (6), els valors de la NCA varien en funció de la duresa de l'aigua, s'estableixen cinc categories (Classe 1: < 40 mg CaCO₃/l, Classe 2: de 40 a < 50 mg CaCO₃/l, Classe 3: de 50 a < 100 mg CaCO₃/l, Classe 4: de 100 a < 200 mg CaCO₃/l i Classe 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l).
- (g) Aquesta substància no és una substància prioritària sinó un dels «altres contaminants» pels quals les NCA són idèntiques a les establertes en la legislació aplicable abans de l'aprovació de la Directiva 2008/105/CE.
- (h) El DDT total inclou la suma dels isòmers 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenil)-etano (n.º CAS 50 29 3; n.º UE 200 024 3); 1,1,1-tricloro-2-(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)- etano (n.º CAS 789 02 6; n.º UE 212 332 5); 1,1-dicloro-2,2-bis-(p-clorofenil)-etilè (n.º CAS 72 55 9; n.º UE 200 784 6); i 1,1-dicloro-2,2-bis-(p-clorofenil)- etano (n.º CAS 72 54 8; n.º UE 200 783 0).
- (i) En el grup de substàncies prioritàries incloses en els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) (28), són aplicables totes i cadascuna de les NCA, és a dir, han de complir-se la NCA pel benzo(a)pireno, la NCA per a la suma de benzo(b)fluoranteno i benzo(k)fluoranteno, així com la NCA per a la suma de benzo(g,h,i)perileno i de indeno(1,2,3cd)pireno.
- (k) El fluoranteno figura en la llista com a indicador d'altres hidrocarburs aromàtics policíclics més peril·losos.

2.2.2. Proposta actual

La **Proposta COM(2011)876** inclou una segona llista revisada de substàncies prioritàries que modifica les aprovades l'any 2001. A més inclou una sèrie de disposicions per millorar el funcionament de la legislació. Les principals característiques de la proposta són:

- 15 substàncies prioritàries addicionals (**Marcat en verd**), 6 d'elles senyalades com a substàncies perilloses prioritàries. (**Marcat en vermell**)
- Normes de qualitat ambiental més estrictes per a 4 substàncies prioritàries i valors revisats per a altres 3. (**Marcat en blau**)
- La designació de 2 substàncies prioritàries com a substàncies perilloses prioritàries. (**Marcat en taronja**)
- La introducció de les normes de la biota de varies substàncies.
- Disposicions per millorar l'eficiència de la supervisió i la claredat dels informes de les substàncies persistents, bioacumulables i les de caràcter tòxic (PBT).
- Establir una "llista d'alerta" amb l'objectiu de recollir dades de seguiment per valorar futures revisions de la llista de substàncies prioritàries.

La proposta COM(2011)876 ve acompanyada per un informe anterior (COM(2011)875) de la Comissió al Parlament Europeu i del Consell sobre el resultat de la revisió de l'annex X de la Directiva 2000/60/CE sobre substàncies prioritàries en l'àmbit de la política de l'aigua.

Número	Nº CAS ⁽¹⁾	Nº UE ⁽²⁾	Nom de la SP ⁽³⁾	SPP ⁽⁴⁾
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzè	
(5)	No aplicable	No aplicable	Difenilèters bromats	X
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmi i els seus compostos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos, C ₁₀₋₁₃	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfós	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifós (clorpirifós-etilo)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP)	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurón	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plom i els seus compostos	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercuri i els seus compostos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftalè	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Níquel i els seus compostos	
(24)	No aplicable	No aplicable	Nonilfenoles	X

Número	Nº CAS ⁽¹⁾	Nº UE ⁽²⁾	Nom de la SP ⁽³⁾	SPP ⁽⁴⁾
(25)	No aplicable	No aplicable	Octilfenols	
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaclorobenzè	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol	
(28)	No aplicable	No aplicable	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	
(30)	No aplicable	No aplicable	Compuestos de tributilestaño	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Ácido perfluorooctano-sulfónico y sus derivados (PFOS)	X
(36)	124495-18-7	No aplicable	Quinoxifeno	X
(37)	No aplicable	No aplicable	Dioxines y compuestos similares a las dioxinas	X
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aclonifeno	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenox	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cibutrina	
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cipermetrina	
(42)	62-73-7	200-547-7	Diclorvós	
(43)	No aplicable	No aplicable	Hexabromociclododecanos (HBCDD)	X
(44)	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3 / 213-831-0	Heptacloro y epóxido de heptacloro	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrina	
(46)	57-63-6	200-342-2	17- α -etinilestradiol	
(47)	50-28-2	200-023-8	17- β -estradiol	
(48)	15307-79-6	239-346-4	Diclofenaco	

Taula 2.4. Llista actual de SP i SPP.

(1) CAS: Chemical Abstracts Service.

(2) Nº UE: Número de registre del Catàleg Europeu de Substàncies Químiques Comercialitzades (EINECS) o de la Llista Europea de Substàncies Químiques Notificades (ELINCS).

(3) SP: Substància Prioritària. Quan es seleccionen grups de substàncies, a menys que estiguin explícitament senyalats, es defineixen alguns representants típics.

(4) SPP: Substància Prioritària Perillosa.

2.3. Classificació de les noves substàncies prioritàries (SP)

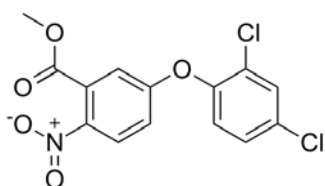
2.3.1. Substàncies prioritàries fitosanitàries

Aclonifén (38)

L'acilonifén és un herbicida selectiu dels brots més tendres de la planta. Es considera poc perillós i és lleugerament tòxic per a les abelles.

Bifenox (39)

Amb fórmula $C_{14}H_9Cl_2NO_5$ el bifenox és una substància activa del producte fitosanitari que presenta un efecte d'herbicida, i que pertany a la família química dels èters de difenil.



Cipermetrina (41)

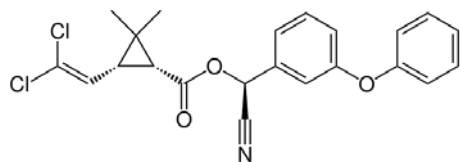
La cipermetrina és un insecticida piretroide d'ampi espectre amb fórmula $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$.

La cipermetrina és un insecticida d'ampi espectre, no sistèmic, no volàtil que actua per contacte i ingestió (Pascual et al., 1992). Ofereix un control efectiu d'insectes i baixa toxicitat pels mamífers. També és utilitzada per controlar les mosques i d'altres insectes dels animals domèstics i plagues que afecten a la salut pública com mosquits i cuques.

Un estudi recent al Xuzhou Medical College a Xina va mostrar que, en les rates mascle, la cipermetrina pot causar un efecte tòxic sobre el sistema reproductor. Després de 15 dies de dosatge continu, els nivells de receptors d'andrògens i els nivells de testosterona es van reduir significativament (Hu et al., 2011).

De la toxicitat destacar que pot produir irritació a la dermis i moderada irritació als ulls, no s'acumula als teixits grassos. És altament tòxic per a les abelles i extremadament tòxic per als peixos.

La Comissió Europea va edictar el 25 de maig de 2011 un reglament que estableix un màxim de residus de cipermetrina i altres plaguicides a les fruites, verdures i alguns productes animals.



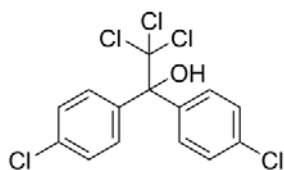
Dicofol (34) (SPP)

El dicofol és un pesticida organoclorat que es relaciona químicament amb el DDT. Un dels productes utilitzats en la seva fabricació és el DDT. Això va provocar moltes crítiques per part d'ambientalistes, encara que l'Organització Mundial de la Salut classifica el dicofol com a pesticida "lleugerament perillós".

El dicofol és un compost persistent i altament bioacumulatiu que pot donar lloc a efectes a través de la cadena alimentària. Es coneix que és perjudicial per als animals aquàtics i pot produir una disminució del gruix de la closca d'ous de diferents espècies d'aus que s'alimenten de peixos com les cormoranes.

El dicofol és un acaricida molt eficaç contra els àcars de l'aranya vermella.

Actualment està prohibit vendre, comercialitzar, emmagatzemar o utilitzar dicofol com a plaguicida des de l'1 de novembre del 1997 encara que no és fins l'11 d'abril del 2008 quan deixa de produir-se en l'últim centre industrial que l'utilitzava a Espanya.

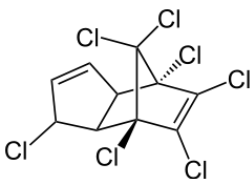


Heptaclor (44) (SPP)

L'heptaclor és un insecticida ciclodien amb fórmula $C_{10}H_5Cl_7$. També es classifica com de contacte no sistèmic i es va usar contra insectes, principalment contra tèrmits. Es va utilitzar amb el cotó contra la llagosta i per combatre el paludisme. Està dissenyat perquè actuï com a neurotòxic en insectes, danyant el sistema nerviós central i el fetge en persones i animals (ATSDR, abril 2013).

L'heptaclor és un Contaminant Orgànic Persistent (POP). És molt insoluble en aigua i soluble en solvents orgànics. Es volatilitza amb facilitat i com a conseqüència una fracció s'allibera a l'atmosfera. S'adhereix amb els sediments orgànics i es concentra al greix dels organismes metabolitzat pels animals en epòxid d'heptaclor.

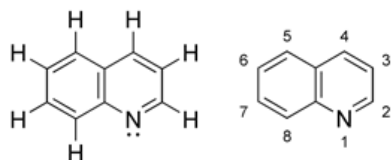
Existeixen poques dades quantitatives d'exposició i efectes en humans, però està clar que l'heptaclor i l'epoxi d'heptaclor poden tenir efectes nocius si la duració de l'exposició o la dosi són suficients.



Quinoxifen (36) (SPP)

El quinoxifen és la matèria activa de les quinolines. La fórmula és C_9H_7N . Té aplicacions fúngiques específiques contra el "oïdio: polsim blanc que es desenvolupa a les fulles de rosers, albercoquers, carxofes, pressegues i plantes de la síndria i el meló entre d'altres."

Està qualificat de perillós per al medi ambient, és molt contaminant en el medi aquós, i si entra en contacte amb la dermis dels éssers humans és irritant.



2.3.2. Substàncies prioritàries utilitzades en biocides

Cibutrina (40)

El cibutrina s'utilitza com agent antiincrustant en els recobriments per a cascos de vaixells. És tòxic, es degrada lentament i el principal producte de la degradació també és tòxic. És persistent en els sediments.

Diclorvós (42)

El diclorvós o 2,2-dimetil fosfat diclorovinil (DDVP) és un compost organofosforat altament volàtil molt utilitzat com un insecticida per al control de plagues a la llar, en la salut pública i la protecció de productes emmagatzemats. Té un aroma dolç i es mescla amb l'aigua fàcilment. S'utilitza en la molta i a la indústria del grà i per al tractament d'una gran varietat d'infeccions per cuc paràsit en els gossos, el bestiar i els éssers humans. Actua contra els insectes tant per contacte i com a verí estomacal. Està disponible en forma d'aerosol i concentrat soluble. També s'usa en collarets per a mascotes, com plàstic impregnat de plaguicida (ATSDR-2, abril 2013).

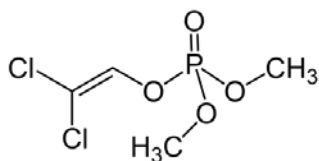
El diclorvós entra al medi ambient durant la seva manufactura i ús, en els abocadors, en vessaments accidentals, durant el transport i per fuites de llocs de magatzematge. A més destaquem que:

- s'evapora fàcilment a l'aire, on es degrada a substàncies menys tòxiques.
- es dissol en aigua, on microorganismes ho poden degradar.
- en aigua, la meitat de diclorvós es degrada en prop de 24-36 hores.
- el diclorvós no sembla acumular-se en plantes o en animals.

L'efecte principal del diclorvós en els éssers humans és sobre el sistema nerviós. Estudis a gent exposada a respirar aire contaminat en baixos nivells de diclorvós no han demostrat cap efecte nociu. Estudis en animal si que han demostrat que respirar-lo en grans concentracions pot produir efectes en el sistema nerviós.

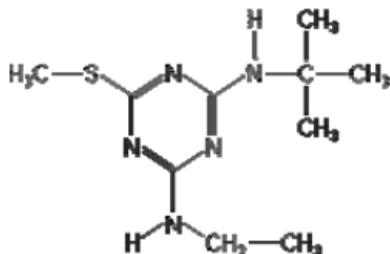
Ingerir grans dosis pot causar nàusea i vòmits, agitació, suor i tremolors musculars, mentre que dosis molt altes poden induir coma, inhabilitat per respirar i la mort.

No se sap si pot afectar la reproducció o si produeix defectes de naixement en éssers humans ja que, estudis en animals no han observat efectes sobre la reproducció o defectes de naixement arran de l'exposició al diclorvós.



Terbutrina (45)

Herbicida amb fórmula $C_{10}H_{19}N_5S$, el seu mode d'acció inhibeix la funció clorofil·lica impedit l'absorció del CO_2 . És moderadament tòxic per als peixos i lleugerament tòxic per a les aus però no es tòxic en abelles.



2.3.3. Substàncies prioritàries utilitzades en químiques industrials

Àcid perfluorooctanosulfònic (35) (SPP).

L'àcid perfluorooctanosulfònic amb fórmula $C_8F_{17}SO_3$ forma part dels contaminants d'origen orgànic persistents (POPs). El sulfonato de perfluorooctano, en endavant PFOS, és un compost no natural de la família dels perfluorocarbonats i un contaminant global. El PFOS fou l'ingredient principal de Scotchgard, un protector de la tela 3M i nombrosos repel·lents de taques.

Fou afegit a l'annex B del Conveni d'Estocolm de maig del 2009 sobre contaminants orgànics persistents (Conveni Estocolm). Els PFOS poden formar-se de la degradació dels precursors a més de la producció industrial.

Els nivells de PFOS que s'han detectat en la fauna silvestre es consideren suficientment elevats com per a poder afectar els paràmetres de salut. Recientment un estudi relaciona els nivells de PFOS en el teixit adipós amb un major risc de malaltia renal crònica a la població dels Estats Units d'Amèrica (Shankar et al. 2011) ja que el PFOS té propietats hidrofòbiques i lipofòbiques i s'uneix amb les proteïnes del plasma i les hepàtiques transportadores d'àcids grassos.

El PFOS es extremadament persistent, la única manera de degradar-lo és mitjançant la incineració a altes temperatures i en condicions adequades.

Els PFOS i les substàncies relacionades poden ser alliberades al medi ambient durant la seva fabricació, durant la seva utilització en aplicacions industrials i domèstiques i a partir de les deixalles de les substàncies químiques o dels productes que les contenen, un cop utilitzades.



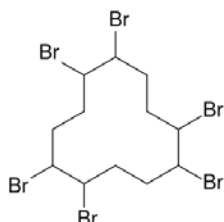
Hexabromociclododecano (43) (SPP).

L'hexabromociclododecano (HBCD o HBCDD) és una substància sòlida blanca que s'utilitza com a additiu pirotardant. La seva fórmula és $C_{12}H_{18}Br_6$.

Principalment s'utilitza en el poliestirè expansiu per a planxes aïllants en edificis i vehicles. Altres aplicacions són: revestiments tèxtils i en poliestirè d'alt impacte per equips elèctrics i electrònics.

Aquesta substància penetra actualment en el medi ambient a partir de la gran quantitat de fonts industrials puntuals. A més, també s'allibera el HBCD existent en els productes al final de la seva vida útil perquè molts materials residuals de la construcció no es reciclen adequadament.

El HBCD és molt tòxic per als organismes aquàtics els peixos, les aus, els mamífers així com per al sòl i els sediments (Covaci et al., 2006). Segons els estudis amb mamífers, afecta al funcionament del sistema de tiroïdal i del fetge (Szabo et al., 2010). També existeixen indicadors dels seus efectes en la fertilitat. El HBCD també es transmet de mare a fill durant la gestació, a través de la sang, i després del part mitjançant la lactància.



2.3.4. Substàncies prioritàries derivades de la combustió

Dioxines (37) (SPP) com policlorobifenils (PCB).

El Bifenil policlorat (PCB) és un compost químic format per clor, carbó i hidrogen. Va ser sintetitzat per primera vegada el 1881. La producció industrial va començar el 1929 per la empresa Monsanto. La màxima producció va coincidir amb la dècada dels setanta, amb una estimació de 610.00 tones anuals. El PCB és resistent al foc, molt estable, no condueix electricitat i presenta baixa volatilitat a temperatures normals. Aquestes característiques l'han fet ideal per a l'elaboració d'una ampla gama de productes industrials i de consum.

Aquestes també són les mateixes qualitats que fan del PCB perillós per al medi ambient, concretament per la seva extrema resistència a la ruptura química i biològica a través dels processos naturals.

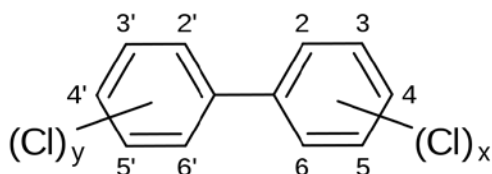
La seva estabilitat química, que ha contribuït al seu ús industrial extens, és l'aspecte que causa la preocupació més gran. Aquesta resistència inusual, més la tendència a romandre i acumular-se en els organismes vius, genera la presència de PCB en l'ambient i una dispersió amb els seus conseqüents efectes.

Molts experiments de laboratori i altres estudis han intentat determinar els efectes que produeixen els PCBs a la salut dels éssers humans. Els científics convenen que és poc probable que la baixa exposició als PCBs a curt termini generi lesions greus. No obstant això, la majoria coincideix sobre els efectes provocats per l'exposició a llarg termini, inclòs amb baixes concentracions.

Els PCBs poden adsorbir-se a través del contacte amb la pell, per inhalació de vapors o per la ingesta d'aliments que continguin residus del compost.

Les dioxines són les substàncies més nocives que es coneixen, són cinc milions de vegades més tòxiques que el cianur i s'ha comprovat que són cancerígenes.

Els PCBs s'utilitzaven com a refrigerant de transformadors però el 1976, després d'un accident, va ésser prohibit als Estats Units d'Amèrica i a Europa. Avui existeixen alternatives molt més segures com els olis de silici i certs tipus d'olis minerals dielèctrics.

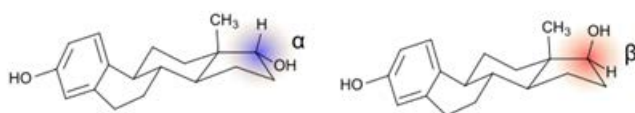


2.3.5. Substàncies prioritàries farmacèutiques

17alfa-etinilestradiol (EE2) (46)

L'alfatradiol (EE2 o 17 α -estradiol) és un inhibidor de la 5 α -reductasa utilitzat tòpicament per al tractament de la alopecà androgènica (pèrdua del cabell) tant en homes com en dones.

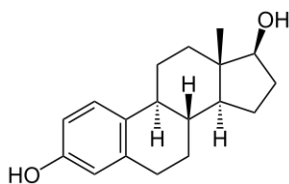
La fórmula és C₁₈H₂₄O₂. L'alfatradiol (17 α -estradiol) es diferencia de l'estradiol (17 β -estradiol), l'hormona sexual predominant en les dones, només per la estereoquímica de l'àtom de carboni 17. Al contrari de l'estradiol, l'alfatradiol no té ninguna activitat del estrogen, però en canvi actua com un inhibidor de la enzima 5 α -reductasa, que és responsable de l'activació de la testosterona (reguladora del creixement del cabell).



17beta-estradiol (E2) (47)

L'estradiol (E2 o 17 β -estradiol) és una hormona esteroide sexual femenina. L'estradiol s'abreia E2 ja que té dos grups d'hidroxils a l'estructura molecular, la estrona en té 1 (E1) i el estriol en té 3 (E3). L'estradiol és 10 vegades més potent que la estrona i unes 80 vegades més potent que l'estriol en els seus efectes estrogènics.

La fórmula és C₁₈H₂₄O₂.



Diclofenac (48)

El diclofenac és un derivat fenilacètic amb nom químic àcid 2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil} acètic i fórmula molecular $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$.

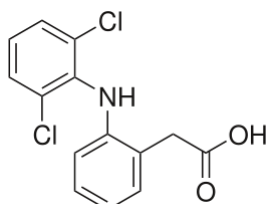
S'utilitza com analgèsic i com antiinflamatori. És el nom genèric del Voltaren.

S'ha constatat que l'ús veterinari del diclofenac ha comportat un decreixement important de la població de voltors al subcontinent indi, arribant al 95% en certes àrees. La causa de les morts dels voltors és probablement la insuficiència renal, un conegut efecte secundari del diclofenac. Els voltors mengen restes animals tractades veterinàriament amb diclofenac i s'enverinen degut al compost químic acumulat (Oaks JL et al., 2004)

Andrés Perelló: "La presencia de restes de diclofenac en peixos del riu Xúquer i en l'Ebre ens demostra que es necessari regular determinats tipus de fàrmacs bioacumulatius que poden arribar a danyar greument els ecosistemes i la salut de la població que depen de les aigües on es desemboqui el producte".

Segons un estudi dirigit per Damià Barceló, s'ha analitzat la presència d'una vintena de fàrmacs de diferents grups terapèutics (antiinflamatoris, antidepressius, betabloquejants...) en peixos com el barb, el silur i la carpa entre altres en els rius Ebre, Llobregat, Gaudalquivir i Júcar.

Els resultats exposen que es varen detectar en el teixits dels peixos nou dels vint medicaments estudiats amb una freqüència que oscil·la entre el 5 i el 20% de les mostres analitzades. Entre aquestes substàncies destaca el diclofenac a totes les conques estudiades i a diferents espècies com són les carpes, els barbs i les anguiles (Barceló et al., 2012)



2.4. Interferent endocrí

2.4.1. Introducció

Hi ha una preocupació creixent pels efectes adversos que sembla que tenen determinades substàncies químiques sobre el sistema endocrí humà, atès que s'han observat efectes en animals salvatges, especialment peixos, i en animals de laboratori, i un increment de les malalties humanes relacionades amb el sistema endocrí.

Aquestes substàncies reben el nom d'interferents endocrins en català, disruptores endocrines en castellà, perturbateurs endocriniens en francès i endocrine Disrupting en anglès.

Un interferent endocrí és una substància exògena⁽¹⁾ o mescla que altera la funció del sistema endocrí i, per tant, causa efectes adversos sobre la salut en un organisme intacte, o en la seva progènie, o en la població (segons l'Organització mundial de la Salut (OMS) ha establert una definició OMS/IPCS, 2002). Els interferents endocrins interfereixen en la funció endocrina de tres maneres possibles:

- Imitant l'acció d'una hormona natural, com ara la testosterona, i d'aquesta manera posant en marxa reaccions químiques similars en el cos.
- Blocant els receptors hormonals de les cèl·lules i impedit l'acció normal de les hormones.
- Influint sobre la síntesi, el transport, el metabolisme i l'excreció d'hormones i, per tant, alterant la concentració natural d'hormones.

A través dels aliments s'ingereixen substàncies amb efecte hormonal, com ara la testosterona que es troba de forma natural a la carn o les flavones que conté la soja. Aquestes substàncies presents en els aliments no s'acumulen, són metabolitzades ràpidament per l'organisme humà i no causen efectes adversos.

⁽¹⁾ Exògena: relatiu a factors externs a l'organisme, independentment dels factors interns.

2.4.2. Classificació

Els interferents endocrins no són un grup uniforme de substàncies. Segons l'origen de la contaminació en l'aliment, els podem classificar en quatre grups:

- Contaminants naturals: micoestrògens, com ara la zearalenona, elaborats per fongs que contaminen els aliments.
- Contaminants ambientals: bifenil policlorat, dioxines, benzopirè, components de productes domèstics ordinaris i metalls pesants com el cadmi, el mercuri o el plom (Pb, Cd, Hg).
- Contaminants de procés: bisfenol-A, flatats.
- Residus de la producció agrícola: productes fitosanitaris.

2.4.3. Àrees que es poden veure afectades

En éssers humans:

En els éssers humans, els interferents endocrins s'han suggerit com responsables dels canvis aparents en els patrons de la salut humana de les últimes dècades. Aquests inclouen la disminució d'esperma en algunes regions geogràfiques, una incidència notable en el nombre

de nens nascuts amb malformacions genitals i augment en la incidència de certs tipus de càncers coneguts per ser sensibles a les hormones càncer de mama i ovaris en les dones i càncer testicular i de pròstata en homes. Estudis més polèmics es centren en el deteriorament del desenvolupament neuronal i en el comportament sexual.

A la vida silvestre:

A diferencia de la situació per als éssers humans, la evidència dels interferents endocrins en algunes espècies de fauna y flora és molt més convincent. Això pot ser causat per un major nivell d'exposició de certes poblacions o pot atribuir-se a les diferències en la susceptibilitat entre els éssers humans i els animals.

Exemples dels efectes adversos a la flora i la fauna:

- En espècies d'aus exposades a alts nivells de DDT s'ha observat una disminució del gruix de la closca de l'ou amb conseqüències greus com són la disminució de l'èxit reproductiu. També s'ha observat un comportament pertorbat durant la nidació i anormalitats esquelètiques en altres espècies exposades a altres substàncies químiques
- Imposex (genitals mascles en femelles) en mol·luscos marins degut a l'exposició a pintures anti-incrustants que contenen compostos organoestàtics en bucs.
- Feminització (desenvolupament del teixit gonadal femení) i la producció d'una proteïna de rovell d'ou, de peixos masculins d'aigua dolça (rius o llacs), exposats als efluent de les aigües residuals tractades, en moltes parts d'Europa.
- Problemes de desenvolupament reproductiu i anormalitats del sistema reproductiu en cocodrils d'un llac contaminat de Florida, Estats Units i de les tortugues dels grans llacs.

Altres canvis adversos en espècies de fauna silvestre que no s'han provat però s'atribueixen a la exposició als contaminants són:

- Incapacitat reproductiva o anormalitats en balenes, foques i ossos polars.
- Deformitats esquelètiques en granotes.
- Funció immune deteriorada en foques marines.

2.4.4. L'Estratègia europea per a l'avaluació dels interferents endocrins

L'avaluació d'aquestes substàncies és molt complexa. S'ha de tenir en compte les diferents vies d'exposició i la possibilitat que aquests compostos, a dosis molt baixes, tinguin una acció acumulativa o sinèrgica sobre l'organisme. Aquestes substàncies poden arribar als aliments i als pinsos a conseqüència d'una contaminació ambiental, d'un ús en l'elaboració de productes alimentaris o per l'acció d'un organisme que els ataca. A més, la interferència endocrina no és un efecte toxicològic per se, sinó un mecanisme d'acció sobre les intrincades rutes hormonals del cos humà.

El 1999 la Comissió Europea va establir l'Estratègia comunitària sobre els interferents endocrins. Els objectius són fomentar la recerca a fi de conèixer i actuar eficaçment sobre el problema, establir una cooperació internacional (OCDE, ONU, US EPA) i comunicar al públic els coneixements assolits sobre aquestes substàncies i les mesures implantades per evitar-ne la contaminació al medi i als aliments, com ara la introducció de disposicions legals que obliguen

a avaluar la capacitat endocrina de les substàncies que entren en l'àmbit del Reglament REACH i el Reglament de pesticides.

L'European Food Safety Authority (d'ara en endavant EFSA) ha introduït criteris perquè en les avaluacions de productes fitosanitaris, de materials en contacte amb els aliments, enzims, coadjuvants, aromes, additius alimentaris i contaminants s'estudii els possibles efectes endocrins d'aquestes substàncies. També ha creat un grup de treball sobre interferents endocrins. Aquest grup ha elaborat un informe científic a finals de 2010 que aborda les activitats de recerca, legislació, cooperació internacional, l'estat actual de coneixement i aspectes de comunicació del risc. El grup recomana que l'EFSA creï un grup d'experts per fer assessorament sobre aquests contaminants i participar amb altres organismes internacionals en el desenvolupament d'una metodologia d'avaluació que sigui acceptada per la comunitat científica.

2.4.5. Interferents endocrins en productes fitosanitaris

El Reglament 1107/2009, relatiu a la comercialització de productes fitosanitaris, que va entrar en vigor el juny de 2011, estableix com a requisit previ a l'autorització d'un nou producte que aquest no tingui propietats que interfereixin en el sistema endocrí que provoquin efectes adversos sobre la salut humana. Tanmateix, fins ara no es disposa d'un sistema d'anàlisi per avaluar aquestes propietats que estigui acceptat per la comunitat científica ni per la legislació.

L'Institut Federal per a l'Avaluació del Risc (BfR) d'Alemanya va prendre la iniciativa per establir els criteris d'avaluació del risc de substàncies fitosanitàries amb propietats interferents. Amb aquest propòsit es van organitzar el novembre de 2009 un taller amb científics i tècnics d'agències de seguretat alimentària d'arreu del món.

L'Institut va elaborar un procediment seqüencial d'avaluació sobre el qual els participants van recomanar millores. Aquest procés consta de quatre etapes:

1. Avaluació de les dades toxicològiques que s'aporten amb la sol·licitud d'autorització, a fi de descriure els possibles perills. Si la substància es classifica com a mutàgena, carcinògena o tòxica per a la reproducció de les categories 1A o 1B, s'ha de prohibir i s'acaba l'avaluació.
2. Avaluació dels efectes interferents de les substàncies que superin la primera etapa.
3. Avaluació de les repercussions sobre la salut humana de les substàncies que es considerin interferents endocrines. Per avaluar si els efectes observats en els animals són rellevants per als humans, s'ha de donar més importància als estudis sobre el mecanisme d'acció. Quan no sigui possible disposar d'aquests estudis, poden ser útils els estudis sobre el mode d'acció i, en menor mesura, els estudis sobre efectes adversos.
4. Avaluació de l'exposició de la població a aquesta substància, a fi de determinar si el seu ús en condicions reals és capaç de causar efectes adversos sobre la salut humana.

L'Institut va presentar aquest procediment d'avaluació a la Comissió Europea i a l'EFSA a fi que serveixi de referència per avaluar els efectes sobre el sistema endocrí humà de les substàncies que se sotmetin al procés d'autorització, conforme al Reglament 1107/2009.

2.4.6. Les bases d'informació sobre interferents endocrins

El Centre Nacional de Recerca Toxicològica dels Estats Units, junt amb l'FDA, ha elaborat una base d'informació que consta d'una base de dades d'interferents endocrins i d'un model matemàtic que prediu l'afinitat que té una substància per unir-se als receptors androgènics i estrogènics, en funció de l'estructura química. D'aquesta manera, no és necessari fer estudis amb animals i s'estalvia temps i diners en les avaluacions de substàncies potencialment interferents endocrines.

La Comissió Europea ha creat una base de dades que comprèn 428 substàncies endocrines actives amb informació sobre resultats de proves toxicològiques i ecotòxiques, així com dades referents a l'estatus legal, la classificació i l'etiquetatge d'aquestes substàncies (Colborn et al., 2013)

L'ONU i l'OCDE han creat l'Inventari de recerca mundial sobre interferents endocrins, que actualment té registrats més de 700 projectes d'investigació.

2.4.7. Substàncies amb potencial com a interferent endocrí

DDT (diclorodifeniltricloroetà):

Insecticida que es va començar a utilitzar després de la segona guerra mundial i avui en dia s'utilitza en certes regions de l'Àsia per lluitar contra la malària i d'altres malalties transmeses pels insectes.

El 1946 es comencen a conèixer els greus efectes que el DDT provoca en aus, insectes benèfics com les abelles, peixos i invertebrats marins. Degut a la seva persistència i a la bioacumulació en els carnívors del final de la cadena tròfica comença a ser prohibit a certs països. A la dècada dels cinquanta aquesta substància es detecta a zones tan llunyanes com l'Àrtic o l'Himalaya. Estudis recents demostren la deposició del DDT en glacials remots de l'Himalaya (Daly et al., 2005).

S'ha comprovat que el DDT interfereix en el desenvolupament reproductiu produint, per exemple, una inhibició del desenvolupament correcte dels òrgans reproductius femenins que afecta a la futura reproducció un cop s'assoleixi la maduresa sexual (Tiemann et al., 2005) o disminuir la fertilitat de d'adults que varen ser exposats al DDT durant el creixement (Hallegue et al, 2003).

Bifenil policlorat (PCB):

Classe de compostos clorats utilitzats en la indústria dels refrigerants i lubricants. S'obtenen per l'escalfament del benzè, un subproducte del procés de refinament de la benzina, amb el clor.

Swann Chemical Company va ésser el primer distribuïdor comercial del producte el 1927 i el 1933 es van començar a percebre els efectes sobre la salut dels treballadors que manipulaven aquestes substàncies a la planta d'Alabama.

El 1935 Monsanto va comprar la companyia i s'encarregà de la producció als Estats Units. Empreses com General Electric (GE) va ser una de les companyies que va incorporar els PCBs a

la seva producció. Entre el 1952 i el 1977 la planta de GE a Nova York havia abocat més de 230.000kg de residus de PCB al riu Hudson.

Els PCBs van ser els primers compostos descoberts en el medi ambient molt lluny de la seva font d'emissió, descobriment realitzats per científics suecs que estudiaven el DDT (Jensen et al., 1969).

Els efectes que es produïen del contacte directe amb el producte eren una severa reacció similar a la del acne anomenada cloracne. L'exposició augmentava el risc de patir càncer de pell, de fetge o de cerebel.

Després de dos incidents amb olis de cuina contaminats que va enverinar a milers de persones del Japó i Taiwan el 1977 es va prohibir internacionalment l'ús dels PCBs.

Bisfenol-A (BPA):

És un compost orgànic. Es fa servir per a fer plàstic policarbonat i resina epoxi entre altres aplicacions.

Se sap que és estrogènic des de la dècada de 1930. El seu ús causa preocupació des de l'any 2008 quan diversos governs van questionar la seva seguretat i alguns fabricants el van eliminar dels seus productes. L'any 2010 un informe de la FDA (de les sigles en anglès Food and Drug Administration) va advertir dels perills de l'exposició al BPA en fetus i infants (Borrell et al., 2010). El Canadà va ser el primer país en declarar el Bisfenol-A com a substància tòxica l'abril del 2008. Al 2010 els Estats Units i la Unió Europea van prohibir el seu ús per a la fabricació de les tetines dels biberons.

El bisfenol va ser sintetitzat primer pel químic rus A.P. Dianin l'any 1891. Aquest compost es sintetitza per reacció de condensació de l'acetona per això hi ha el sufix A en el seu nom amb dos equivalents químics de fenol. La reacció es catalitza per un àcid fort com l'HCl (àcid clorhídric) o una resina de polistirè sulfonatada

Un estudi recent ha trobat una associació entre les concentracions urinàries massives d'aquest interferent endocrí (BPA) en cossos de nens i adolescents de 6 a 19 anys d'edat. (Nadal et al., 2013). Aquest estudi mostra la relació entre els nivells urinaris de BPA i la massa corporal en nens i adolescents.

Un estudi del 2008 realitzat a la universitat de Yale va demostrar que si exposem primats a una dosi regular de bisfenol-A, concretament a la dosi segura màxima que defineix l'agència de protecció mediambiental dels Estats Units (EPA) de 50 µg/kg/dia apareixen efectes neurològics que afecten a la memòria, l'aprenentatge i l'humor (Leranth et al., 2008).

Els científics opinen que el bisfenol-A serà dels pròxims contaminants que seran declarats tòxics en els propers anys.

Polibromodifenilèters (PBDE):

Els èters difenílics polibromats són un grup de compostos aromàtics organobromats. Aquests compostos són els segons més utilitzats en el món com a retardants de flama després del

Tetrabromobisphenol A. Són compostos lipòfils, resistents a la degradació i àmpliament distribuïts al medi, per la qual cosa s'inclouen en la categoria dels contaminants orgànics persistents.

Es sap que aquests compostos poden afectar la fertilitat en humans amb els nivells que es poden trobar a les cases. També podem trobar els seus anàlegs clorats anomenats èters difenílics policlorats. A causa de la seva toxicitat i persistència en el medi ambient, en la quarta reunió del conveni d'Estocolm es van afegir en l'annex A com a compostos que els països s'havien de comprometre a eradicar a nivell internacional.

Polibromurs de bifenil (PBB):

Formen part del grup dels retardants de flama bromats, que són considerats contaminants orgànics persistents. Químicament, els PBB són molt similars als PCB. Els PBB solen ser sòlids, incolors i inflamables. Són persistents i bioacumulables. Poden provocar problemes de salut com ara nàusees, vòmits, fatiga crònica, lesions cutànies i mal de panxa. No està demostrat que sigui cancerigen. La seva producció es va aturar el 1974. Tenien sobretot aplicacions a la indústria del plàstic.

Dioxines i furans:

Les dioxines són compostos químics obtinguts a partir de la combustió que impliquen el clor. Les dioxines constitueixen un grup de compostos químics que són contaminants ambientals persistents. Les dioxines es troben en el medi ambient de tot el món i s'acumulen en la cadena alimentària, principalment en el teixit adipós dels animals (OMS, abril 2013).

Les dioxines tenen elevada toxicitat i poden provocar problemes de reproducció i desenvolupament, afectar el sistema immunitari, interferir amb hormones i, d'aquesta manera, augmentar les possibilitats de desenvolupar un càncer. Quan algunes persones han estat exposades a altes concentracions de policlorodibenzodioxinas han tingut cloracné, una malaltia dèrmica.

Recentment s'ha trobat una associació de les dioxines amb la gènesi de l'endometriosis, una malaltia ginecològica caracteritzada pel creixement del teixit endometrial per fora de la cavitat uterina i que pot ocasionar dolor pèlvic, dismenorrea o dolor menstrual i infertilitat (Bruner-Tran et al. 2008).

Convé destacar que les dioxines i els PCBs tenen propietats químiques i característiques de risc semblants però les seves fonts d'emissió són diferents. Cal tenir en compte a més que les dioxines són més tòxiques que els PCBs però que les quantitats de PCBs emeses al medi ambient són superiors (AESAN, abril 2013).

El furà és un compost orgànic heterocíclic aromàtic. És un líquid clar, incolor, altament inflamable i molt volàtil, amb un punt d'ebullició proper al de la temperatura ambient. És tòxic i pot ser carcinògen.

3. Reglament REACH

3.1. Introducció

El Reglament de Registre, avaluació, autorització i restricció de substàncies químiques (REACH, de l'anglès Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals) és un Reglament comunitari europeu aprovat el 18 de desembre del 2006.

El REACH regula la producció i l'ús de substàncies químiques i els impactes potencials que poden causar sobre el medi ambient i la salut humana.

El Reglament també sol·licita la substitució progressiva de les substàncies químiques més perilloses quan s'han identificat alternatives adequades.

Una de les raons principals per al desenvolupament i l'adopció de la normativa REACH atent a que s'han fabricat i comercialitzat un gran nombre de compostos a Europa durant molts anys, de vegades en quantitats molt altes, i no obstant això, no existeix informació suficient sobre els riscos que suposen per a la salut humana i el medi ambient. Cal omplir aquests buits d'informació per assegurar que la indústria és capaç d'avaluar els perills i riscos d'aquestes substàncies i identificar i implementar les mesures de gestió de riscos per protegir als éssers humans i al medi ambient.

A dia d'avui, és la legislació més estricta encarregada de regular les substàncies químiques i el seu impacte arribarà a indústries de tot el planeta. El Reglament REACH va entrar en vigor el juny del 2007 i la fase d'implantació es du a terme durant la següent dècada.

3.2. Revisió del Reglament del 2012

Conclusions de la revisió:

La Comissió ha conclòs que el Reglament compleix amb tots els objectius que en l'actualitat poden avaluar-se. Han identificat algunes necessitats d'ajustos, però si ens centrem en l'interès d'assegurar l'estabilitat legislativa, la Comissió no proposarà canvis en l'abast de la regulació.

Algunes conclusions i recomanacions són:

- L'informe fa recomanacions per millorar l'aplicació del REACH. Es tracta de millorar la qualitat dels expedients de registre, encoratjant a les empreses per millorar l'ús de bases de dades de seguretat com una eina de gestió i abordar qüestions relacionades amb la transparència de costos compartits dins dels fòrums d'intercanvi d'informació de substàncies (SIEF).
- L'informe recomana reduir la càrrega administrativa i financera en les PIMES amb la finalitat de garantir la proporcionalitat de la legislació i per ajudar-los a complir amb totes les obligacions. La Comissió examinarà majors reduccions de les taxes a les PIMES.
- No existeixen superposicions entre el Reglament i la legislació europea.
- La Comissió ha destinat des del 2007, 330 milions d'euros per finançar la recerca de mètodes alternatius als assajos amb animals. Aquests esforços continuaran els pròxims anys.

- L'aplicació del REACH podria millorar, l'informe recomana als Estats membres reforçar la coordinació entre ells per obtenir conclusions més fiables.
- S'han identificat substàncies que s'haurien d'incloure en el REACH com són el cadmi (Cd), el mercuri (Hg), el flatat de bisetilhexilè (DEHP, plastificador per millorar la flexibilitat dels plàstics), els nonilfenoletoxilats (agents espumants) i el tributril d'estany (TBT, additiu de pintura antiincrustant)

3.3. Com afecta el REACH a Catalunya?

El REACH suposa una reforma total del marc legislatiu sobre substàncies i preparats químics en la Unió Europea. Per a això, introdueix l'obligació d'efectuar un registre de totes les substàncies químiques que es comercialitzen dins del territori de la Unió Europea. A partir de la seva entrada en vigor, no es podrà comercialitzar cap substància que no es trobi registrada.

El gener del 2009 va entrar en vigor el reglament 1272/2008 sobre Classificació, Etiquetatge i Envasat de Substàncies i Barreges (CLP). Amb aquest reglament la UE adopta el Global Harmonized System (GHS) que és una iniciativa de l'ONU per unificar a nivell mundial el sistema de classificació, envasat i etiquetatge dels productes químics. Aquest reglament serà d'obligat compliment per a les substàncies a partir de desembre del 2010. Per als preparats (barreges de substàncies) l'ocupació del nou sistema no serà obligatori fins a juny del 2015. Per tant, el Reglament afecta a les empreses que fabriquen, importen o són usuaris intermediaris.

3.3.1. Com afecta el REACH a les empreses?

Si l'empresa utilitza productes químics aquest reglament l'afecta. Totes les substàncies, tant les noves com les existents, estan cobertes per aquesta normativa. Correspon als fabricants, importadors i usuaris intermedis garantir que només fabriquen, comercialitzen o usen substàncies que no afecten negativament a la salut humana i al medi ambient.

Pas	Acció requerida	A realitzar per...
1	Establir un responsable de la gestió de la informació i de la coordinació de les accions necessàries per la seva aplicació i compliment	Fabricant/importador Usuari intermedi
2	Establir en l'empresa l'inventari en cada una de les substàncies i preparats.	Fabricant/importador Usuari intermedi
3	Per a cada substància o preparat, definir la posició de l'empresa en cada subministrament.	Fabricant/importador Usuari intermedi
4	Determinar les quantitats anuals de substàncies i preparats.	Fabricant/importador Usuari intermedi
5	Establir un llistat de clients per a cada substància o preparat.	Fabricant/importador
6	Verificar que es disposa d'informació sobre classificació i etiquetatge de cada substància o preparat, i que la fitxa de dades de seguretat compleixi amb la legislació vigent	Fabricant/importador
7	Recopilar la informació sobre els usos i condicions d'ús de la substància o preparat.	Fabricant/importador
8	Establir un llistat de proveïdors per substància o preparat.	Usuari intermedi
9	Establir un protocol de comunicació amb proveïdors i clients.	Fabricant/importador Usuari intermedi

Taula 3.1. Passos a seguir per les empreses que fabriquen, importen o són usuàries intermèdies. Font: ICESE prevenció, consultat l'abril del 2013.

3.3.2. Fabricants/importadors de productes químics

Els fabricants/importadors de productes químics tenen l'obligació de registrar totes les substàncies amb un volum de fabricació superior a 1 Tona/any.

Les substàncies que no han estat comercialitzades en la Unió Europea prèviament al Reglament REACH (substàncies fora de la fase transitòria), i substàncies en fase transitòria que no hagin estat pre-registrades, s'han de registrar abans de fabricar-se, comercialitzar-se o utilitzar-se a partir de l'1 de Juny de 2008.

A la taula 3.2. figuren els terminis límit per al registre de les substàncies.

Propietats de la substància/ Volum anual	Data límit per al registre
CMR(*) 1 Tn/any	30 novembre 2010
R 50-53(**) 100 Tn/any	
Altres substàncies 1000 Tn/any	
100 Tn/any	31 de maig del 2013
1 Tn/any	31 de maig del 2018
* Classificada com carcinògenes, mutagènica, o tòxica per a la reproducció, categories 1 i 2 d'acord amb la Directiva 67/548/CEE.	
** Classificada com molt tòxica per a organismes aquàtics i causant d'efectes adversos a llarg termini en el mitjà aquàtic (R50-53) d'acord amb la Directiva 67/548/CEE.	

Taula 3.2. Terminis per al registre de les empreses. Font: ICESE prevenció, consultat l'abril del 2013.

3.3.3. Sistema global

A tot el món es fabriquen, compren i venen productes químics, i els seus perills són els mateixos a tot arreu. Per això, la descripció dels perills d'un mateix producte no haurien de diferir entre països. A més, les empreses estalviarien recursos si no han d'avaluar la informació sobre els perills dels seus productes químics mitjançant diferents criteris en funció de la normativa nacional aplicable. Amb aquesta premissa la UE adopta el Global Harmonized System (GHS).

Els seus objectius són:

- Millorar la protecció de la salut humana i del medi ambient.
- Proporcionar un marc legal per a tots els països.
- Reduir els assajos i avaluacions de les substàncies químiques.
- Harmonitzar els diferents sistemes de classificació i etiquetatge de productes químics existents al món.
- Facilitar el comerç internacional.
- Establir criteris harmonitzats a nivell mundial per classificar i comunicar perills dels productes químics.

Principals canvis:

- Es redefineix el sistema de classificació actual passant de 15 categories a 28 classes que se subdivideixen en 78 categories.
- Nou disseny en l'etiquetatge dels productes.
- S'afegeix una paraula d'avertiment en les etiquetes:
PERILL: associada a les categories més greus
ATENCIÓ: associada a les categories menys greus
- Les frases R se substitueixen per les frases H (*hazard).
- Les frases S se substitueixen per les frases P (*precaution).



Figura 3.1. Diferència entre les icones que adverteixen dels diferents perills que pot ocasionar un producte. Font: Web ICESE, consultat l'abril 2013.

4. Eliminació de compostos emergents mitjançant l'utilització conjunta de processos d'oxidació avançada amb sistemes de tractament biològic.

4.1. Introducció

En les últimes dècades, l'augment de l'activitat industrial i l'evolució demogràfica de la població han generat forts problemes de contaminació del medi aquàtic, a més de l'aire i el sòl. La causa principal de contaminació és l'abocament de composts xenobiòtics que són estranys per a la biosfera i la degradació de la qual en el medi natural és lent. Entre aquestes substàncies es troben els compostos emergents (EC), els quals s'han pogut detectar en les aigües residuals gràcies a les millores recents en les metodologies analítiques, ja que solen trobar-se en concentracions extremadament baixes. Aquest grup de compostos engloba, entre d'altres substàncies utilitzades com a herbicides en l'agricultura, i els denominats PPCPs (pharmaceuticals and personal care products).

Els **fàrmacs** i els seus metabòlits s'alliberen de manera contínua al sistema de sanejament a través de l'orina i la femta, no sent eliminats de manera efectiva en els processos biològics convencionals utilitzats en les EDARs. La descàrrega incontrolada d'aquests efluent resulta una seria amenaça per al medi ambient i la salut pública a través de diferents vies, com el desenvolupament de bacteris resistent a antibiòtics i retard de la nitrificació en les depuradores (Barcelò et al., 2012).

En l'actualitat, els **herbicides** són indispensables per obtenir bons productes en l'agricultura. No obstant això, representen un factor de risc, ja que es tracta de substàncies generalment tòxiques i no biodegradables, que contaminen l'aigua a partir de fonts difuses com el lixiviat dels camps de cultiu, o aigües residuals d'indústries agroalimentàries i plantes de fabricació o formulació de plaguicides. Les aigües residuals d'aquestes fonts poden tenir nivells de contaminació de pesticides fins a 500 mg/l i presenten una elevada toxicitat (Chiron et al. 2000), per la qual cosa han de ser tractades adequadament abans d'abocar-se a llera o col·lector urbà.

En el passat, el focus estava centrat en detectar els efectes directes més greus dels contaminants i l'impacte negatiu que podien produir a curt termini en els ecosistemes. El coneixement científic ha avançat i l'avaluació ambiental revela un nombre considerat d'efectes crònics que generalment només detectem després d'un llarg període de temps. A més, s'estan trobant grans quantitats de **substàncies persistents** allunyades de les fonts d'abocament (Meyer et al., 2007) per exemple en les mostres analitzades del gel del àrtic. A dia d'avui ens centrem en comprendre les interaccions entre diferents compostos químics més que en l'efecte que produïa cada substància individualment.

Les principals alternatives per a la destrucció dels compostos que poden resultar tòxics a les aigües naturals són la biodegradació i la fotodegradació. La **fotodegradació** és un mecanisme per degradar hidrocarburs aromàtics, hidrocarburs aromàtics clorats, fenols clorats i molts pesticides. Pot ser per fotòlisis directa o indirecta. La **degradació biològica** elimina els contaminants de l'activitat metabòlica dels organismes vius, generalment microorganismes i especialment bacteries i fongs. En aquest context, els processos biològics convencionals no

sempre donen resultats satisfactoris ja que moltes de les substàncies orgàniques químiques són tòxiques o resistents al tractament biològic. Per tant, una opció viable per a les aigües que contenen substàncies prioritàries i compostos biològicament persistents és l'ús d'avançades tecnologies basades en l'oxidació química, com els **processos d'oxidació avançada**.

L'**oxidació química** per a una mineralització completa es generalment costosa perquè els derivats formats durant el tractament d'oxidació són cada més resistents a la degradació química completa i, a més a més, tots ells consumeixen energia (radiació, ozó, etc.) i reactius químics (catalitzadors i oxidants) que augmenten amb el temps de tractament.

Una alternativa atractiva es utilitzar els processos d'oxidació química com a pretractament per convertir els compostos orgànics inicialment persistents en més biodegradables i després tractar-los amb un procés d'**oxidació biològica** amb un cost considerablement inferior. El paper del tractament químic previ és l'oxidació parcial de la part biològica persistent per produir productes de reacció intermedis biodegradables. El percentatge de mineralització ha de ser mínim durant l'etapa prèvia per evitar un cost innecessari d'energia, reduint d'aquesta manera els costos d'explotació i de productes químics. El temps de tractament previ ha de ser l'adequat perquè un temps d'exposició massa curt, els productes de reacció generats podrien ser molt semblants, estructuralment parlant, als components originals no biodegradables o tòxics. A la Figura 4.1. es mostren les principals alternatives per tractar els contaminants emergents.

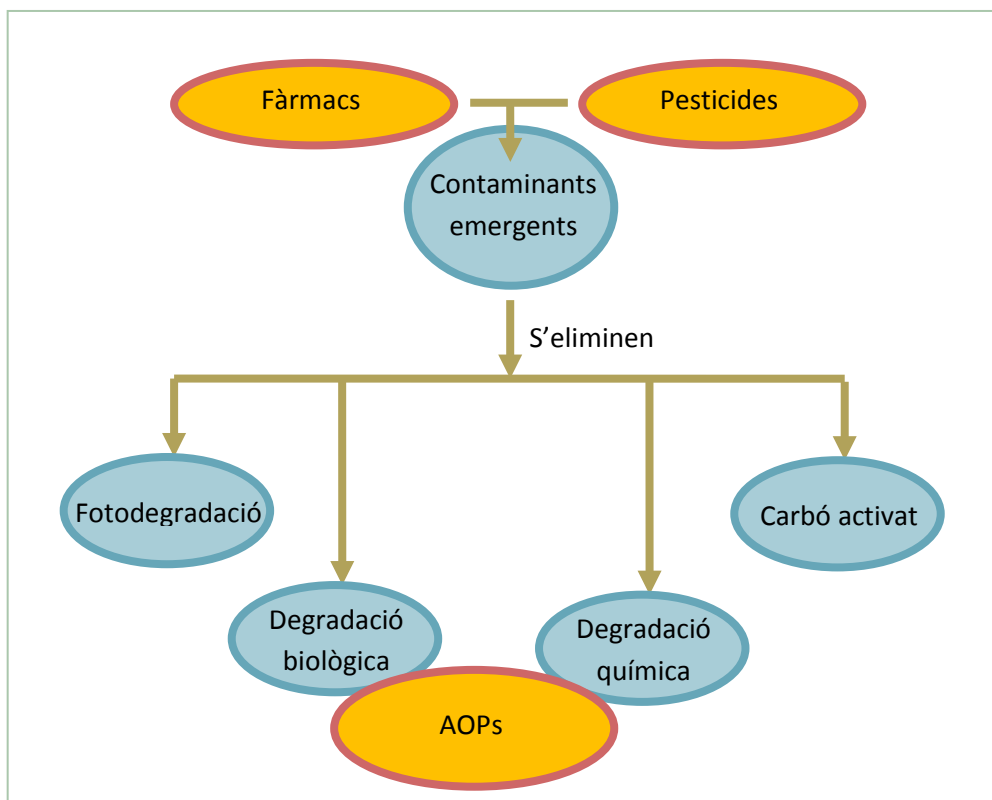


Figura 4.1. Principals alternatives per tractar els contaminants emergents.

L'**adsorció per carbó activat granular (GAC)** és una tecnologia versàtil i especialment adequada per retirar els microcontaminants de l'aigua efluent d'un tractament secundari. El primer

inconvenient dels llits de carbó activat és que transporten els microcontaminants d'un medi (aigua) a un altre (GAC), el problema no es soluciona sinó que només el traslladem en el temps. El segon i més important és l'elevat cost de la matèria en si fent que el tractament amb carbó activat estigui en desús (J. Ferrer: *incloent la seva investigació*).

4.2. Classificació dels processos d'oxidació avançada

Podem classificar els processos d'oxidació avançada (AOPs) en tres grups principals, els fotoquímics, els fotocatalítics i d'oxidació química.

Fotoquímics	UV/O ₃	
	UV/H ₂ O ₂	
Fotocatalítics	TiO ₂ /UV	Goel et al. 2010
	Fenton	
	Foto-fenton	(Oller et al., 2007a i b)
Oxidació química	O ₃	(Gunnarsson et al., 2009)
	O ₃ / H ₂ O ₂	
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	

Taula 4.1. Classificació dels processos d'oxidació avançada.

En general, la presència de contaminants emergents residuals en el medi ambient i en els sistemes aquàtics en particular constitueix un seriós problema ja que són extremadament resistents a la degradació biològica i generalment escapen intactes de plantes de tractament convencional. Poden tenir greus efectes tòxics en éssers humans i altres organismes vius, i estan presents en concentracions mínimes, per la qual cosa requereix eines analítiques més sofisticades i assajos laboriosos per a la seva determinació exacta (Oller et al., 2011). Per tant la capacitat d'augmentar la biodegradabilitat i desintoxicar efluent que contenen productes químics amb tractaments d'oxidació avançada s'ha estudiat els últims anys.

Alguns exemples d'estudis que han utilitzat els processos d'oxidació avançada són:

Fotocatàlisi heterogènia: utilitzant TiO₂ en suspensió com a pretractament a un sistema biològic de llots activats per a degradar 4-clorfenol a una concentració inicial de 400 mg/l. Al final del tractament combinat es va aconseguir una mineralització completa del contaminant. (Goel et al. 2010).

El tractament Foto-Fenton és un altre AOP àmpliament utilitzat en combinació amb un sistema biològic aeròbic per al tractament de les aigües residuals de la indústria farmacèutica. Un exemple seria la planta pilot amb sistema que combina la fotocatàlisi amb el tractament biològic utilitzat per millorar la biodegradabilitat i la mineralització d'un compost industrial (α -methylphenylglycine, un precursor comú de productes farmacèutics) i dissolt en aigua destil·lada (Oller et al., 2007a).

Una barreja de cinc pesticides: metomil, dimetoato, oxamil, cimoxalin i pirimetanil va ser mineralitzada en un sistema combinat d'oxidació avançada i biològic. Es va utilitzar un sistema solar d'oxidació per fotocatàlisi amb TiO₂ i foto-fenton en reactors compostos per aconseguir la biodegradabilitat d'un aigua residual en un reactor de biomassa immobilitzada (IBR), aquí es va aconseguir una mineralització de més del 90 % de cada pesticida i una completa nitrificació (Oller et al., 2007b).

Un efluent municipal va ser tractat mitjançant sis processos en paral·lel. L'aigua tractada primàriament amb un sistema de fangs activats passava a un llit filtrant de sorra, a un procés d'ozonització o a un reactor de biopel·lícula de llit filtrant (MMBR). També es va estudiar combinar els tres mètodes per tal d'eliminar microcontaminants, incloent estrògens. (Gunnarsson et al., 2009).

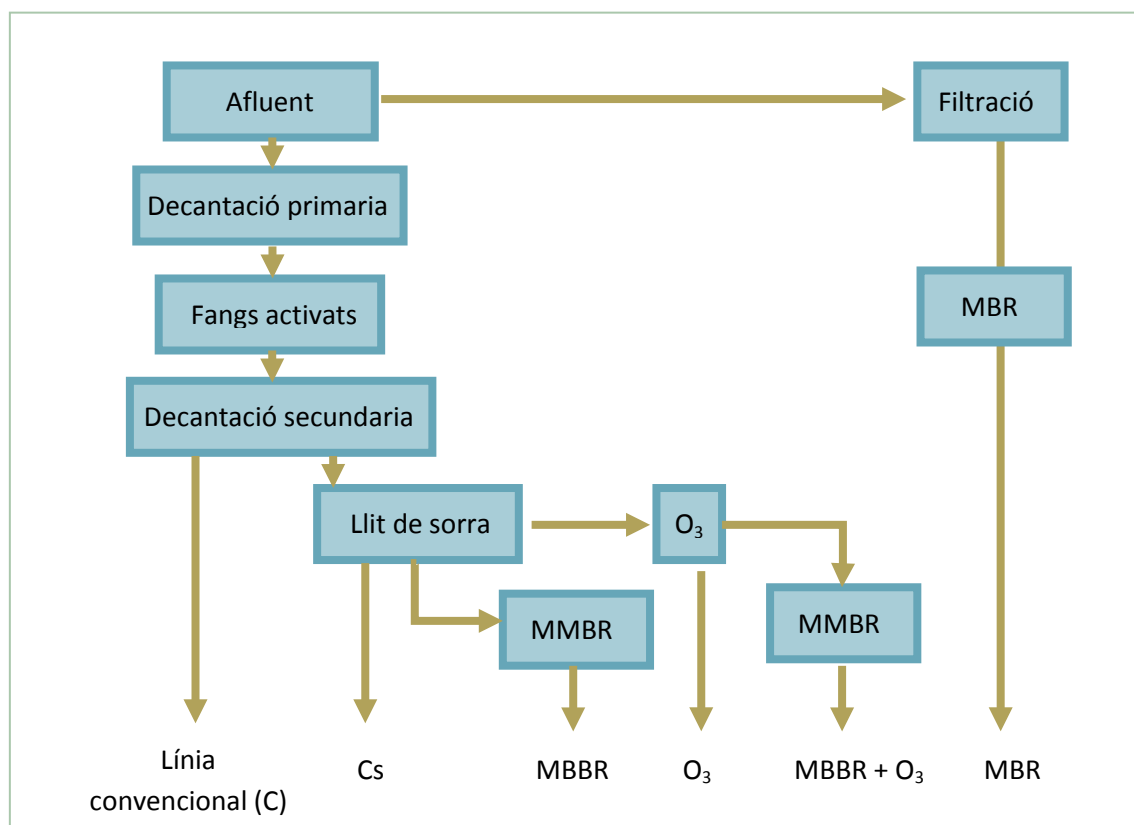


Figura 4.2. Esquema de les diferents línies de tractament: la línia convencional (C), C amb un llit filtrant de sorra (Cs), Cs amb un reactor de biopel·lícula de llit filtrant (MMBR), Cs amb ozonització (O_3), Cs amb ambdós tractaments (MMBR + O_3) i la línia amb el bioreactor de membrana (MBR). Font Gunnarsson et al., 2009.

4.3. Estudi d'eliminació de contaminants emergents mitjançant la fotocatàlisi solar amb aigua desionitzada com a matriu.

La línia d'investigació de Fotocatàlisi de la Universitat de Barcelona forma part del grup d'enginyeria de processos d'oxidació avançada (EPOA) dins el departament d'enginyeria química. El seu camp de treball es centra en el tractament d'aigües residuals mitjançant diferents tècniques d'oxidació avançada: O_3 , foto-Fenton, UV/ H_2O_2 i també fotocatàlisi heterogènia.

La fotocatàlisi heterogènia es basa en la irradiació d'un fotocatalitzador amb llum suficientment energètica per promoure el salt de l'electró de la banda de valència a la banda de conducció, generant un par buit/electró (par h^+/e^-). Aquests pars són molt reactius i, mitjançant diferents mecanismes poden atacar gran varietat de contaminants, ja sigui directament o prèvia formació de radicals hidroxils ($\cdot OH$). El grup treballa principalment amb TiO_2 , un semiconductor econòmic estable i que s'activa amb la radiació UV present a la llum solar.

4.3.1. Dispositius experimentals

La línia de fotocàtálisis disposa de varis equips. El més utilitzat és un reactor tubular discontinu refrigerat amb un bany termostàtic amb les característiques indicades a la figura 4.3. En aquesta instal·lació s'acostuma a recircular contínuament la solució a tractar fins aconseguir les condicions finals desitjades.

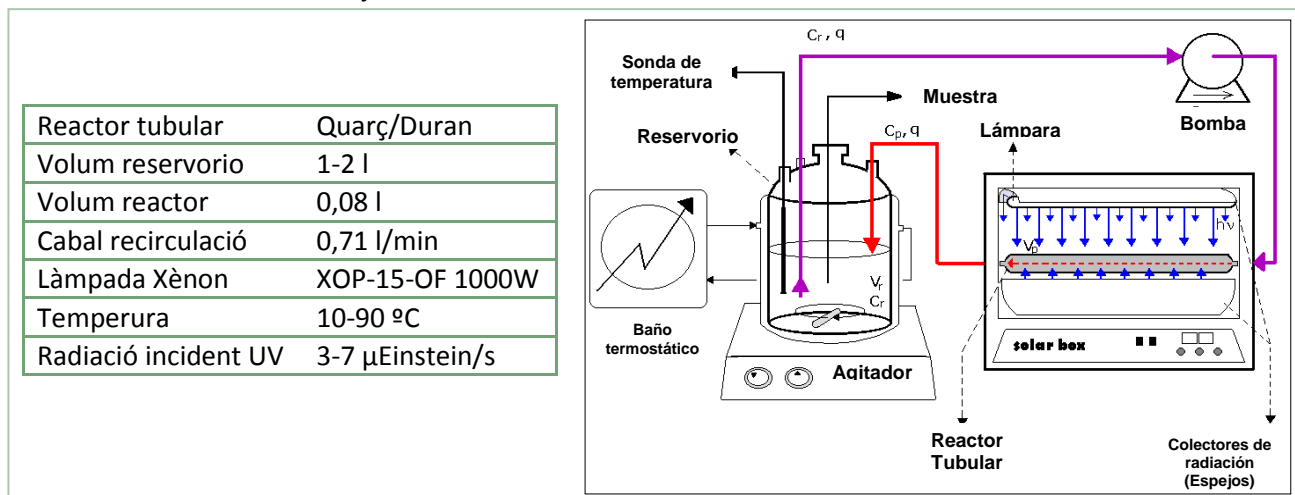


Figura 4.3. Dispositiu experimental per als experiments de degradació de microcontaminants a escala de laboratori. Font: B. Bayarri et al., 2013.

L'impacte ambiental del procés millora si s'utilitza la llum solar com a font de radiació. Per aquest motiu, i de cara a estudiar el procés a gran escala i amb una tecnologia de baix cost, el grup disposa d'una planta pilot, un reactor tipus CPC solar, amb les característiques detallades a la figura 4.4. amb un mode d'operació anàleg al de la figura 4.3.

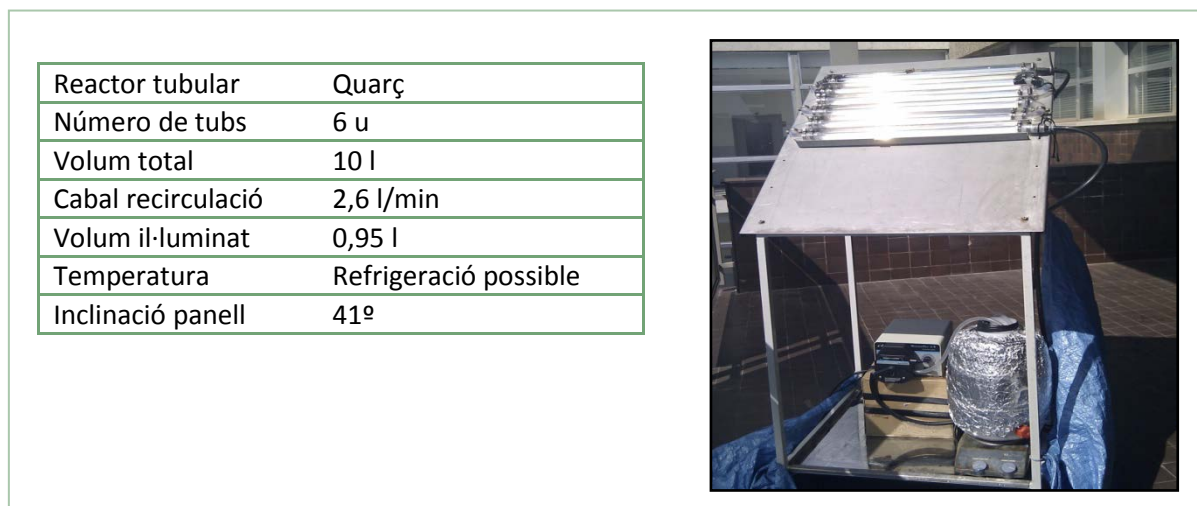


Figura 4.4. Dispositiu experimental planta pilot, reactor solar tipus CPC per als experiments de degradació de microcontaminants. Font: B. Bayarri et al., 2013.

4.3.2. Contaminants escollits i resultats

L'estudi s'ha centrat en valorar la viabilitat de la degradació fotocatalítica del Metoprolol (MET) i el Propanolol (PRO), analitzant l'efecte de les diferents variants del procés. Es tracta de

dos fàrmacs betabloquejants, tòxics per al medi aquàtic i que s'han detectat a la sortida de les plantes de tractament d'aigües residuals. Com a catalitzador utilitzen el TiO_2 .

Han estudiat l'efecte de l'oxidació de MET i PRO variant diferents paràmetres inicials (concentració del contaminant i catalitzador) i seguint la variació de la concentració del contaminant, productes intermitjos, DBO, DQO, toxicitat, etc. Els experiments els varen realitzar tant al laboratori com a la planta solar, utilitzant aigua desionitzada com a matriu. S'ha observat com la fotocatàlisi és efectiva per a l'eliminació d'ambdós fàrmacs. A la figura 4.5. es representen les corbes tipus obtingudes en cada instal·lació i per a cada contaminant.

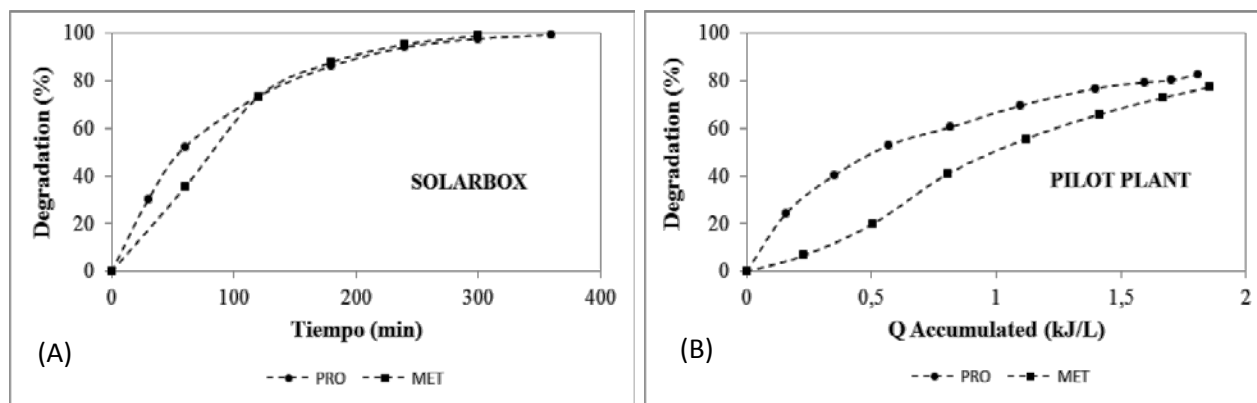


Figura 4.5. Degradació de PRO i MET en el laboratori (A) i en la planta pilot solar (B). $[\text{MET}]_0=50 \text{ mg/L}$, $[\text{PRO}]_0=50 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2]_0=400 \text{ mg/L}$. Font: B. Bayarri et al., 2013.

Els resultats principals treballant amb concentracions inicials dels fàrmacs de 50mg/l són:

Al laboratori es va aconseguir pràcticament la total eliminació d'ambdós fàrmacs en 360 min, amb corbes de degradació molt semblants.

A la planta solar el MET es va degradar més lentament que el PRO. La degradació final aconseguida va ser menor que en el laboratori, per a una radiació incident semblant.

Amb 0,4 gr/l de TiO_2 , la constant cinètica de degradació en el laboratori era un 10% major que en la planta solar per al PRO i un 49% major per al MET.

Para PRO i MET la degradació de TOC i DQO és pràcticament lineal. Per al PRO, tots dos valors són molt similars i s'aconsegueixen valors propers al 60% de conversió, per al temps estudiat.

El MET mostra la presència d'intermedis més recalcitrants i la conversió final de TOC arriba a un 50%, enfront d'un 75% de conversió de DQO.

A escala laboratori, es va dur a terme la degradació de tots dos fàrmacs usant com a matriu la sortida de l'efluent secundari d'una EDAR municipal. La conversió final per a idèntiques condicions baixava del 99% en aigua sintètica fins a un 63% en aigües reals per al PRO i fins a només un 25% pel MET. La caiguda en la conversió és deguda a la competència dels fàrmacs amb la matèria orgànica ja present en les aigües residuals.

4.4. Estudi d'eliminació de contaminants emergents mitjançant la fotocàtálisis solar amb efluent d'EDAR com a matriu.

La plataforma Solar d'Almería-CIEMAT i el grup de recerca de residus plaguicides de la Universitat d'Almería han paricipat en un estudi titulat: "Tractament de contaminants emergents dels efluents de les plantes de tractament de les aigües residuals per fotocàtálisis solar amb concentracions baixes de TiO_2 " (Prieto-Rodríguez et al., 2011).

La concentració òptima de fotocatalitzador per al tractament d'aigües residuals industrials és de diversos centenars de mil·ligrams per litre. No obstant això, l'eliminació de contaminants emergents (ECs) presents en baixes concentracions a l'efluent de les plantes de tractament d'aigües residuals (EDARs) podrien requerir menors concentracions de catalitzador (TiO_2).

En aquest treball, els experiments a la planta pilot i al laboratori es van realitzar amb efluents secundaris d'EDARs reals per avaluar la de degradació fotocatalítica de 52 contaminants emergents amb concentracions reals (ppb). Analitzant els resultats, les concentracions baixes de TiO_2 (de l'ordre de desenes de mil·ligrams per litre) van resultar per ser insuficients per a la degradació de les ECs en fotoreactors amb una longitud curta de la trajectòria de la llum (29 cm). No obstant això, es va comprovar que es podien utilitzar reactors solars de diàmetres més grans per eliminar eficient els ECs efluents de la EDAR.

Entre els AOPs, la desintoxicació solar amb el tractament foto-Fenton s'ha descrit com un procés més eficient que la fotocàtálisis amb TiO_2 , però la necessitat d'operar a pH àcid (inferior a 4 per evitar la precipitació de l'òxid de ferro) limita l'ús del procés foto-Fenton per al tractament dels efluents de la EDAR. El cost del tractament d'ajustar el pH de prop de neutre a àcid a neutre, seria massa costós per tractar grans cabals i augmentaria la salinitat de l'aigua. Per contra, la desintoxicació per fotocàtálisis amb TiO_2 s'opera a prop de pH neutre, però requereix la separació i reutilització de les partícules fotocatalítiques de la suspensió de la barreja. S'utilitzen membranes de microfiltració, però el cost del tractament augmenta quan la concentració del TiO_2 és major.

Per aquest motiu, l'operació de fotocàtálisis amb baixes concentracions de TiO_2 reduiria el cost total del tractament i per tant els costos de la EDAR.

4.4.1. Dispositius experimentals

Els experiments es varen dur a terme en un simulador solar que no era res més que un reactor fotocatalític de laboratori i en dues plantes pilot de característiques semblants però diferenciables en el diàmetre dels tubs en el reactor tubular. Les característiques operatives del reactor a escala de laboratori es detallen a la figura 4.6. i les plantes pilot es detallen a la figura 4.7.

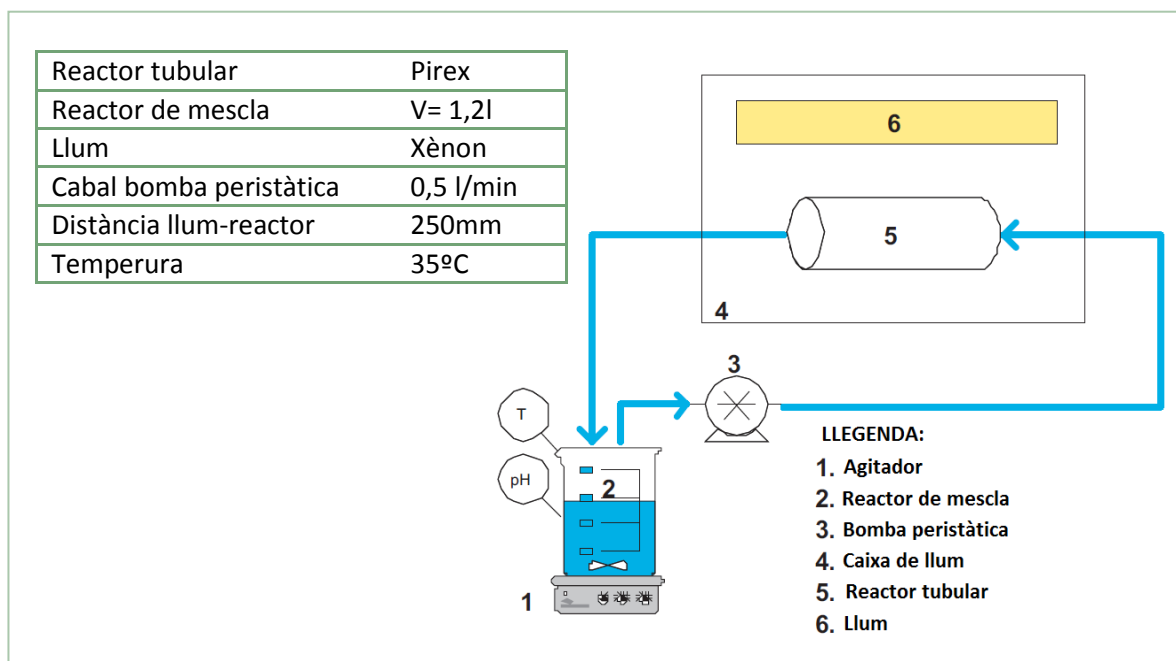


Figura 4.6. Característiques principals del reactor a escala de laboratori i esquema simplificat del funcionament del mateix. Font Prieto-Rodríguez et al., 2011.

Fotoreactor I:		Fotoreactor II:	
Reactor tubular	Pirex	Reactor tubular	Pirex
Número de tubs	12 u x 2 mòduls	Número de tubs	12 u x 2 mòduls
Diàmetre dels tubs	32 mm	Diàmetre dels tubs	32 mm
Volum total	35 l	Volum total	35 l
Àrea il·luminada	3 m ²	Àrea il·luminada	3 m ²
Temperatura	Refrigeració possible	Temperatura	Refrigeració possible
Inclinació panell	37º	Inclinació panell	37º

Figura 4.7. Característiques dels fotoreactors utilitzats com a planta pilot en l'estudi. Font Prieto-Rodríguez et al., 2011.

4.4.2. Contaminants escollits i resultats

La figura 4.8. mostra la degradació d'una barreja de cinc ECs (sulfametoxazol, carbamacepina, flumequina, 2-hydroxybiphenyl i progesterona) que es van afegir als efluents de la EDAR en una concentració inicial de 100mg/l. Es van realitzar aquests experiments de laboratori amb 20 mg/l de TiO₂ en diferents intensitats de llum i 50 mg/l TiO₂ sobre el temps de reacció normalitzat. La taxa de degradació de la barreja en una irradiància de 24 w/m² va ser major quan es van utilitzar 50 mg/l de TiO₂.

En la figura 4.8.b es mostra l'exemple del sulfametoxazol amb finalitats il·lustratives. Els perfils de degradació total i individual són similars en tots els casos sota les mateixes condicions

experimentals, la qual cosa demostra que la taxa de degradació no depèn de si a la mescla afegim un o cinc ECs.

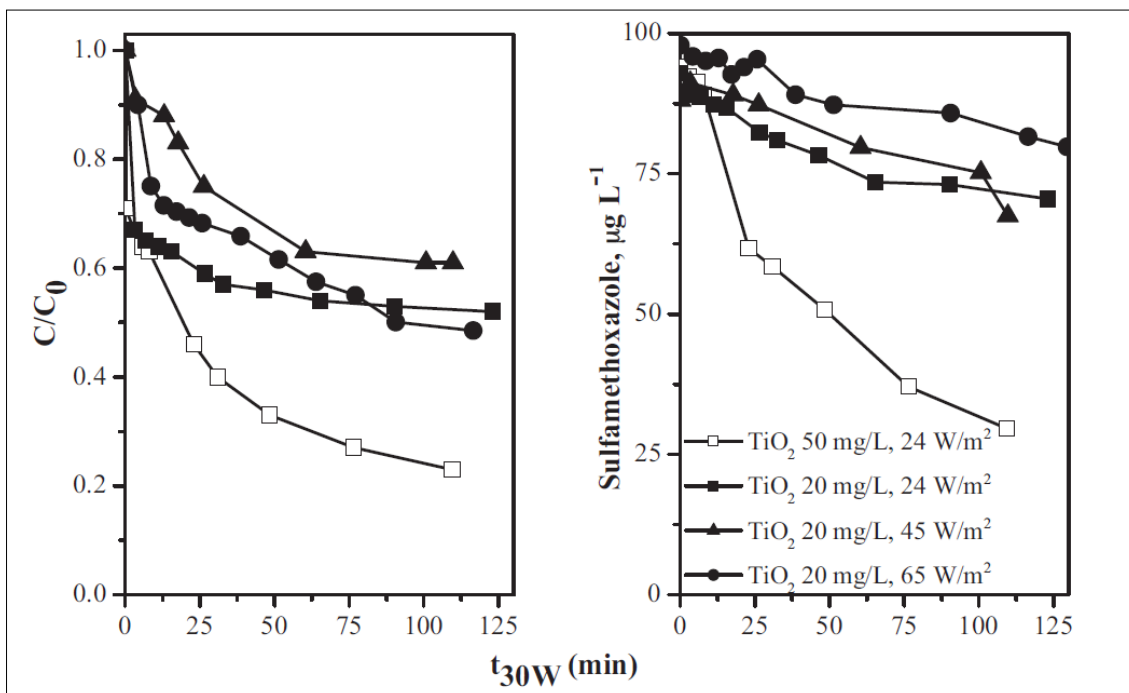


Figura 4.8. Degradació dels cinc EC (concentració inicial de cada un 100mg/l) incorporat a l'efluent d'una EDAR durant l'experiment amb diferents concentracions de catalitzador i diferents radiacions. A la part dreta (4.8.b) detall de la degradació del sulfametoxazol. Font Prieto-Rodríguez et al., 2011.

Contaminant	C ₀ (ng L ⁻¹)	Contaminant	C ₀ (ng L ⁻¹)
4-AA	1315	Citalopram HBr	17
4-AAA	12,702	Clarithromycin	54
4-FAA	4617	Codeine	192
4-MAA	2824	Cotinine	287
Antipyrine	681	Diazepam	68
Atenolol	1241	Diclofenac	4425
Atrazine	305	Diuron	1081
Azithromycin	69	Erythromycin	78
Benzafibrate	44	Famotidine	19
Caffeine	17,175	Fenofibric acid	142
Carbamazepine	114	Furosemide	100
Chlorfenvin	29	Gemfibrozil	2622
Ciprofloxacin	305	Hydrochloro.	780
Contaminant	C ₀ (ng L ⁻¹)	Contaminant	C ₀ (ng L ⁻¹)
Ibuprofeno	726	Primidone	50
Indomethacine	437	Propanolol	17
Isoproturon	172	Propyphen.	32
Ketoprofen	428	Ranitidine	710
Lincomycin	192	Salbutamol	81
Mefenamic acid	18	Simazine	704
Mepivacaine	28	Sulfadiazine	36
Naproxen	2968	Sulfamethazine	236
Nicotine	450	Sulfamethox.	999
Norfloxacin	29	Sulfapyridine	131
Ofloxacin	1614	Terbutaline	85
Paraxanthine	17,750	Trimethoprim	1661
Pravastatin	75	Velafaxime	539

Figura 4.9. Contaminants identificats a l'efluent del tractament secundari biològic de la EDAR. Font Prieto-Rodríguez et al., 2011.

Estudiant els resultats veiem que el fotoreactor II ofereix millors tasses d'eliminació, l'àrea il·luminada és major i, en conseqüència el ratio volumètric de energia solar absorbida és més gran. A continuació s'exposa el resultat de l'estudi per al fotoreactor II. A la part esquerra de la figura es mostren les ECs amb una concentració inicial superior a 750 ngr/l, com a compostos representatius i tenim la cafeïna i la carbamaceprina. A la part dreta de la figura és mostren les ECs amb una concentració inferior a 750 ngr/l.

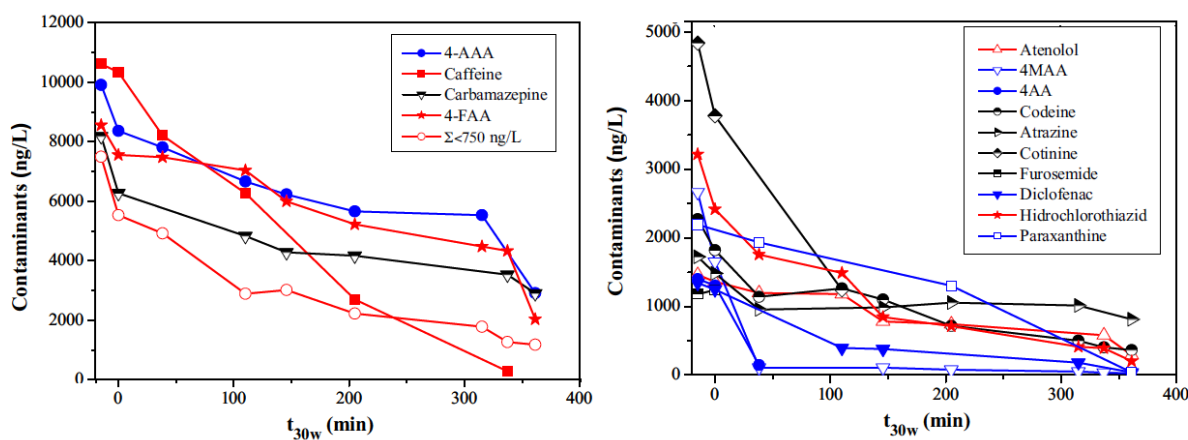


Figura 4.10. Degradació del ECs presents a les aigües residuals amb una concentració del catalitzador TiO₂ de 20mg/l al fotoreactor II. A l'esquerra els contaminants amb una

concentració inicial superior a 750ng/l. A la dreta la resta de compostos. Font Prieto-Rodríguez et al., 2011.

Els resultats mostren que els contaminants presents a l'efluent secundari d'una EDAR es poden eliminar amb un temps de concentració raonable i amb una concentració de catalitzador de només 20mg/l.

L'ús de baixes concentracions de TiO_2 pot ser una alternativa bona, econòmica i senzilla per al tractament terciari de la EDAR i per a l'eliminació dels compostos emergents que a dia d'avui s'aboquen al medi receptor perquè els tractaments de les EDARs no els degraden. Una estratègia per augmentar l'absorció de la radiació solar implica l'ús de reactors tubulars amb un diàmetre ample per permetre una òptima absorció dels fotons.

Es necessària la optimització de les plantes pilot per fer efectiva l'eliminació dels compostos emergents a gran escala.

4.5. Conclusions

Com hem vist, l'efluent que resulta del tractament secundari en una estació depuradora d'aigües residuals conté, en concentracions molt petites, compostos emergents (EC) que provenen de l'activitat humana. La comunitat científica s'està bolcant en perfeccionar tractaments terciaris que permetin eliminar aquestes substàncies químiques.

Una de les opcions que més s'està estudiant és utilitzar una combinació de degradació química i degradació biològica per eliminar les substàncies prioritàries i els compostos biològicament persistents. Amb un procés d'oxidació avançada com a pretractament, aconseguim transformar els compostos orgànics inicialment persistents en més biodegradables i després els acabem de mineralitzar amb un procés d'oxidació biològica.

De processos d'oxidació avançada n'hi ha de molts tipus. És difícil trobar un consens entre autors per definir el tractament òptim. Molts autors defensen els processos fotocatalítics foto-Fenton, amb plantes pilot ofereixen resultats d'eliminació dels EC excel·lents, el problema el trobem quan ens plantejem el canvi d'escala. El foto-Fenton necessita operar amb pH àcid (inferior a 4 per evitar la precipitació de l'òxid de ferro) i el cost de passar el cabal que rep una EDAR de pH neutre a àcid i a neutre altre cop, és molt elevat. Els reactius que es necessiten són el ferro (matèria relativament barata) i l'aigua oxigenada (no tan econòmica).

Els processos fotocatalítics que utilitzen el diòxid de titani com a catalitzador són més viables a gran escala. El TiO_2 és un semiconductor econòmic estable i que s'activa amb la radiació UV present a la llum solar. Els resultats d'eliminació amb concentracions molt baixes de TiO_2 són molt satisfactoris si l'àrea exposada a la llum solar és suficient.

Per tal de poder fer efectiva l'eliminació dels EC a gran escala, és a dir, amb volum propis d'EDARs que tracten milers habitants equivalents, necessitem optimitzar les plantes pilot i definir amb exactitud la superfície d'exposició a la llum.

5. Eliminació de compostos emergents mitjançant un sistema que combina un bioreactor de membrana i una osmosi inversa

5.1. Introducció

La presència de contaminants emergents en el medi aquàtic i els seus possibles efectes sobre els organismes vius s'ha convertit en un tema de creixent preocupació per a científics, gestors de l'aigua i l'opinió pública. Entre els contaminants emergents es troben els productes farmacèutics, que poden entrar en el medi ambient a causa del seu alt consum i la seva eliminació incompleta de les estacions convencionals de tractament d'aigües residuals municipals (EDAR), aigües a les quals els medicaments arriben per excreció després del seu consum o bé per una inadequada gestió de la seva eliminació (abocar medicaments caducats per l'excusat per exemple). Encara que l'efecte d'aquests compostos en l'ecosistema dels rius no és totalment conegut, se sospita que poden tenir un gran impacte en varis dels organismes aquàtics i afectar els processos naturals dels rius. Al cap i a la fi aquests compostos han estat dissenyats per tenir un efecte molt potent a baixa concentració en sistemes biològics com és l'humà.

Atès que els sistemes convencionals de tractament d'aigua residual no són efectius a l'hora d'eliminar la major part dels compostos farmacèutics, no van ser dissenyats per a això, ni existeix una demanda actual de la legislació sobre aquest tema, en un futur proper es preveu que serà necessari introduir nous sistemes de depuració avançada per complementar o substituir als convencionals. Un dels tractaments avançats més prometedors són els sistemes integrats de membranes, els quals combinen els sistemes de Bioreactors de Membrana o MBR (de l'anglès Membrane Bioreactors) amb unitats d'osmosi inversa o RO (de l'anglès reverse osmosis). La tecnologia MBR combina la degradació biològica dels contaminants amb una separació física de l'aigua tractada mitjançant filtració per membranes, incorporada en el propi bioreactor. Si s'acobla el sistema MBR a un sistema de filtració per osmosi inversa posterior, s'aconsegueix una filtració de l'efluent, ja tractat en el MBR, més exhaustiva (menor grandària de porus).

Els sistemes MBR tenen moltes virtuts i alguns inconvenients, en la taula 5.1. els detallem:

✓ Gran quantitat d'aigua tractada	×	Elevat cost de les membranes
✓ Alts nivells de desinfecció	×	Colmatació de les membranes
✓ Menor producció de fangs	×	Elevat consum d'energia 0,4-2 kw·h/m ³
✓ Estructura compacte		Fangs activats 0,38-0,48 kw·h/m ³
✓ Elevada taxa de degradació de contaminants	×	Acumulació de compostos no filtrables (metalls pesats)

Taula 5.1. Avantatges i inconvenients de la tecnologia MBR.

A continuació analitzarem dos estudis presentats recentment. El primer realitzat per l'Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA), el Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA) i la Universitat de Girona capitanejant per Davor Dolar i amb la col·laboració de Damià Barceló. El segon realitzat per la Universitat d'Alacant i l'Institut Universitari de l'Aigua i de les Ciències Ambientals dirigit per Pablo Cartagena

5.2. Estudi de l'ICRA

En l'estudi *'Eliminació de contaminants emergents de plantes depuradores mitjançant un bioreactor de membrana acoblat amb un sistema de filtració per osmosi inversa'* es va avaluar l'eliminació de diversos fàrmacs, abastant un ampli espectre de compostos farmacèutics, medicaments psiquiàtrics, antibiòtics macròlids, antiinflamatoris, etc., en un sistema integrat de membranes a escala pilot. La combinació de tractament MBR i RO va mostrar una excel·lent eficàcia en l'eliminació dels fàrmacs, que va permetre eliminar més del 99% de tots ells. Aquesta elevada eliminació dels contaminants contrasta amb l'aconseguida amb les tecnologies de depuració convencionals utilitzades de manera més estesa per al tractament d'aigües residuals urbanes, com és el cas del tractament secundari o biològic mitjançant el sistema de fangs actius, en el qual l'eliminació de fàrmacs és incompleta.



Figura 5.1. Detall de la planta pilot de MBR+RO. Font: estudi ICRA.

5.2.1. Metodologia de treball i pla d'actuació

Aquest treball de col·laboració es varen realitzar durant els mesos de març i abril del 2011 en l'Estació Depuradora de Castell-Platja d'Aro, gestionada pel Consorci de la Costa Brava i on el LEQUIA té instal·lada una planta pilot de tractament d'aigua per realitzar aquest tipus d'experiments. Després d'un pretractament inicial que consta d'un desbast, l'aigua residual és bombejada a la planta pilot, el biorreactor de membrana té la configuració UCT (University of Capi Town), amb reactors aeròbic, anòxic i anaerobi, està pensada per a l'eliminació simultània de carboni, nitrogen i fòsfor. A continuació es troba el compartiment de membranes, en aquest cas amb una membrana plana amb grandària nominal del porus de 0.4 µm.



Figura 5.2. EDAR de Castell-Platja d'Aro a Girona. Font: estudi ICRA.

Finalment, l'efluent del MBR constitueix l'afluent de la unitat de RO. El nivell d'instrumentació, control i automatització del pilot permet la planta pilot disposava d'un control automàtic de l'oxigen dissolt (OD) en el reactor aeròbic, del cabal d'aire en el compartiment de membranes, del control de les diferents recirculacions, del temps de retenció hidràulic (T_{RH}) i d'un monitoratge continu de pH, temperatura, TMP (pressió transmembrana) i permeabilitat. A més de valors en continu de conductivitat, potencial d'òxid-reducció, amoni, nitrats, fosfats i concentració de sòlids.

Durant diverses setmanes es van prendre varies mostres d'aigua al llarg de les diferents etapes de tractament en aquesta planta pilot:

- aigua residual sense tractar, que correspon a l'aigua residual urbana de l'estació depuradora,
- aigua després del bioreactor de membranes (és a dir, després del tractament biològic seguit d'una microfiltració) i
- aigua després de la filtració per osmosi inversa (de màxima qualitat),
- aigua de l'anomenat "rebuig", o porció de l'aigua que no passa a través de la membrana d'osmosi inversa i que conté una alta concentració dels contaminants, que queden retinguts durant el tractament amb RO.

L'anàlisi de les mostres d'aigües va ser dut a terme a l'ICRA, que compta amb les instal·lacions i l'equipament adequat per a l'anàlisi d'aquests productes farmacèutics. Cal destacar que aquesta anàlisi requereix de sistemes de detecció molt sofisticats, ja que han de ser capaces de detectar selectivament aquests contaminants a les baixes concentracions en què estan en les aigües mediambientals.

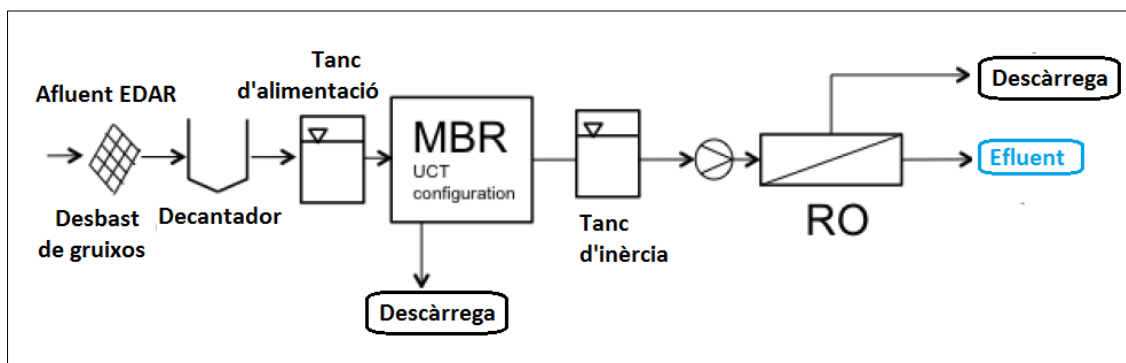


Figura 5.3. Esquema simplificat de la planta pilot de MBR+RO a Platja d'Aro. Font: estudi ICRA.

5.2.2. L'estudi en xifres

Tal com s'observa en la gràfica, el sistema de MBR va eliminar la gran majoria dels fàrmacs presents en l'aigua, encara que aquesta eliminació no va ser en cap cas total. En canvi, mitjançant el sistema de filtració per osmosi inversa la pràctica totalitat dels contaminants farmacèutics van ser eliminats de l'efluent, assegurant una qualitat de l'aigua excel·lent, que la fa apta per a la seva reincorporació en el cicle de l'aigua en les millors condicions (a diferència de l'aigua tractada per tractaments convencionals) i per a la seva potencial **reutilització** per a diverses aplicacions.

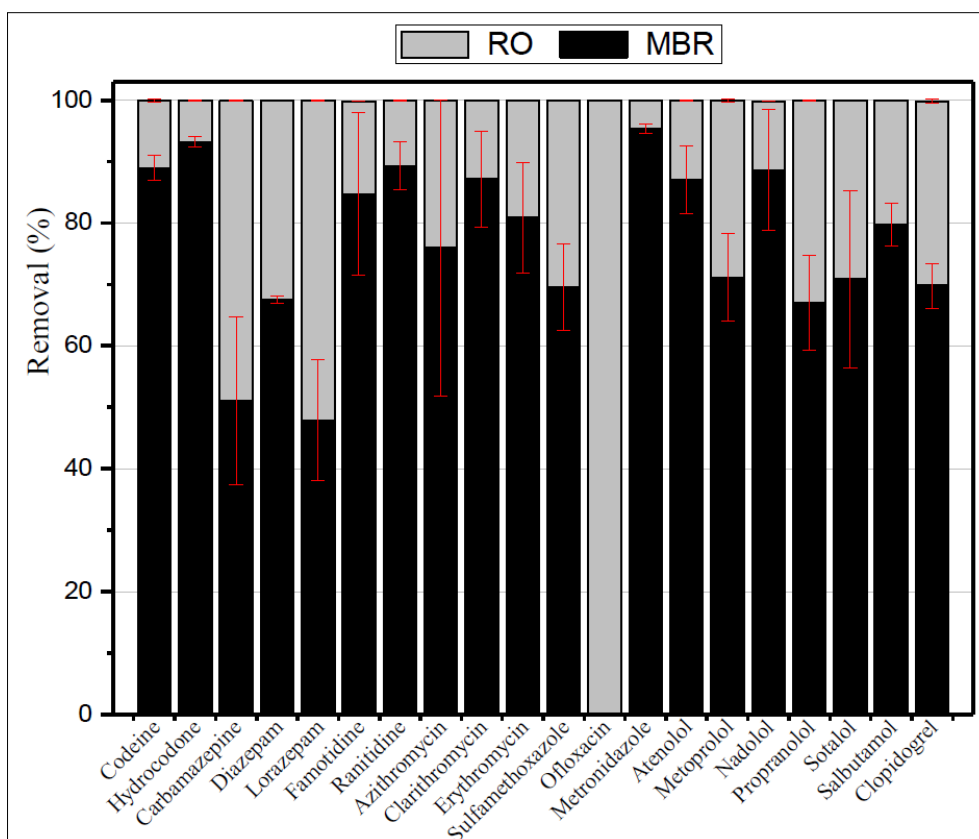


Figura 5.4. Eliminació dels contaminants emergents estudiats (productes farmacèutics) en un sistema d'estudi que combina MBR+RO. Font: estudi ICRA.

5.2.3. Principals resultats i següents passos

Els sistemes de MBR+RO, com el que es va considerar en l'estudi són un tipus de sistema de tractament d'aigües residuals que es vénen optimitzant i desenvolupant en els últims cinc anys. Els sistemes MBR d'una banda, ja han donat el salt des de sistemes experimentals pilot al món real de tractaments d'aigües residuals, de manera que s'apliquen actualment en depuradores urbanes. A Catalunya existeixen set depuradores actualment amb la tecnologia MBR, però cap té encara una RO acoblada. D'altra banda, els sistemes d'osmosi inversa s'han vingut utilitzant para diverses aplicacions en la indústria alimentària i també en processos de dessalinització d'aigua marina per a la producció d'aigua potable.

La combinació d'aquests dos sistemes de MBR+RO s'ha aplicat amb èxit al tractament d'aigües residuals en diferents estudis pilot, però la seva utilització en aplicacions reals és molt escassa. Els principals inconvenients d'aquesta tecnologia és el preu del seu manteniment, ja que la filtració per RO pot requerir d'una **alta despesa energètica**. És per això que el treball de recerca actual es centra en la minimització dels requeriments energètics (ventilació i bombaments) i dels costos econòmics d'operació (reactius químics, tractament del concentrat).

Les alternatives de tractament d'aigües residuals com la que es presenta en aquest estudi permeten l'aprofitament i el reús d'aquesta aigua per a aplicacions com a irrigació de camps de golf, camps agrícoles, recarrega d'aqüífers o bé per proveir als propis rius amb aigua tractada, que és d'excel·lent qualitat, amb molta menor presència de contaminants que la pròpia aigua de riu receptor. Això té com a conseqüència una millora substancial en la qualitat de l'aigua del riu ja que en moltes ocasions una gran part del cabal d'alguns rius mediterranis, especialment en èpoques de sequera, poden provenir de les descàrregues de les plantes depuradores, i els nivells de contaminació poden ser alts.

En casos cada vegada menys excepcionals, l'ús d'aquest tipus de sistemes integrats de membranes permet la reutilització directa de l'aigua residual per a la producció d'aigua potable, com per exemple el Singapore Water Reclamation Study (NEWater Study).

5.3. Estudi de la Universitat d'Alacant

A l'estudi presentat per la Universitat d'Alacant presentat el novembre del 2012 al XI Congrés Internacional de Madrid es diferencia del gironí en que la planta pilot està formada per dos tipologies de bioreactor de membrana i utilitza dos sistemes d'afinament com són la nanofiltració (NF) i la osmosi inversa (RO).

5.3.1. Metodologia de la planta i pla d'actuació

Aquest estudi té com a objectiu principal millorar la qualitat de l'aigua obtinguda en el procés de MBR després d'un post-tractament amb tecnologies de nanofiltració (NF) i osmosi inversa (OI), treballant amb aigua residual real. Comparar els efluents obtinguts per NF i OI i les tasses d'eliminació dels contaminants emergents.



Figura 5.5. Detall de la planta pilot ubicada a la província d'Alacant. Font: Universitat Alacant.

Com observem en l'esquema de la planta pilot que figura a continuació, s'utilitzen dues tipologies de membranes, la plana i la "hueca". El tamany del porus d'ambdues és igual a $0,4\mu\text{m}$. La membrana plana utilitza una operativa de filtració-relaxació i la membrana de fibra "hueca" de filtració-contrarentat.

Punt a destacar és que després del tractament MBR tenim punts de mostreig. A diferència de l'estudi de l'ICRA, on no tenim dades, podem avaluar el procés en aquest punt i conèixer la capacitat d'eliminació dels microcontaminants emergents dels MBR.

El tractament d'afinament consta d'un by-pass que reparteix l'aigua en dos tractaments: nanofiltració o osmosi inversa. D'aquesta manera podem conclure si amb un tractament de menor cost com es la NF obtenim uns resultats d'eliminació semblants als de l'efluent del RO.

Els punts de mostreig a les sortides d'aquest tractaments ens donaran dades molt clarificadores de la eliminació de contaminants emergents amb un sistema combinat.

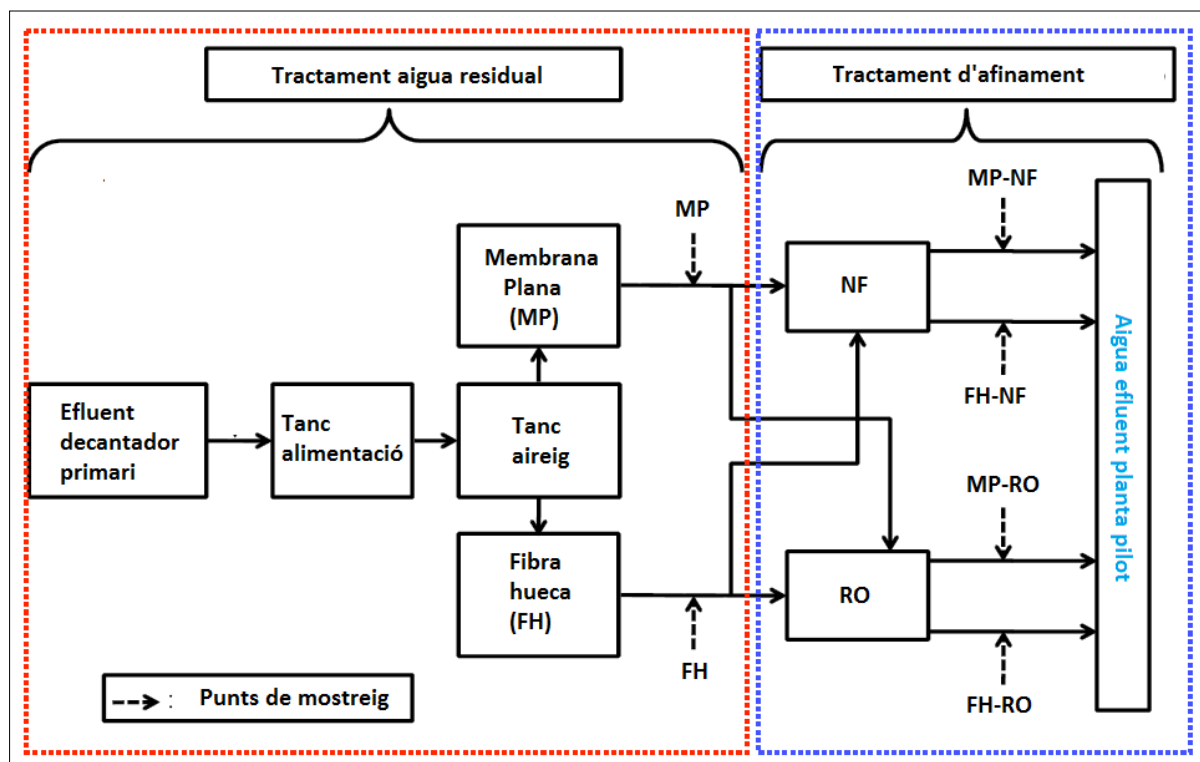


Figura 5.6. Esquema simplificat de la planta pilot de MBR+RO/NF a la província d'Alacant.
Font: Universitat Alacant.

Els contaminants emergents que es varen analitzar en aquest estudi són:

Compost	Abreviatura	Classificació
Ibuprofé	IBP	Analgèsic i antiinflamatori
Acetaminofen	ACE	Analgèsic i antiinflamatori
Diclofenac	DCF	Analgèsic i antiinflamatori
Cafeïna	CAF	Estimulant
Nicotina	NIC	Estimulant
Carbamacepina	CBZ	Antiepilèptic
Triclosan	TCS	Antibactericida
Bisfenol-A	BPA	Plastificant
4-Octifenol	4-OP	Emulsionant
4-tert-Octifenol	4-t-OP	Emulsionant

Taula 5.2. Contaminants emergents analitzats per l'estudi de la Universitat d'Alacant.

La planta pilot va estar en funcionament durant 3 mesos amb un caudal de filtrat de 100 l/h.

5.3.2. Resultats obtinguts

Les concentracions dels contaminants escollits a l'entrada de la planta pilot són indicadores de que els compostos de la família dels analgèsics i antiinflamatoris com l'ibuprofè i el acetaminofen i els estimulants com la cafeïna són els contaminants més presents.

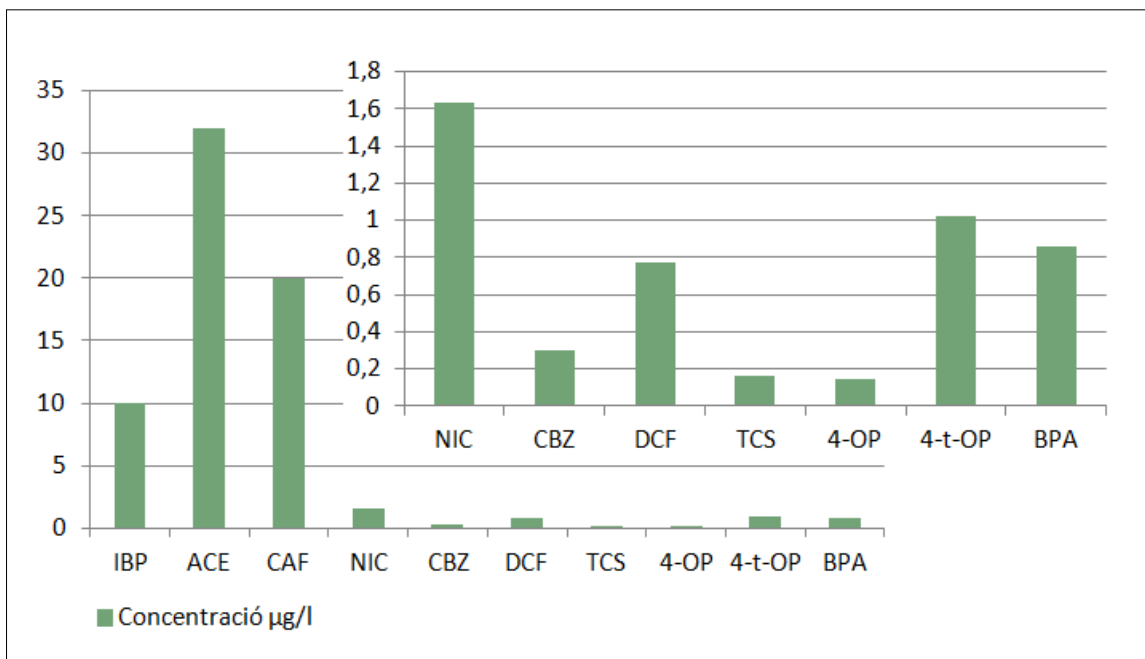


Figura 5.7. Concentracions mitges dels contaminants estudiats a l'entrada de la planta pilot.

El procés de tractament amb bioreactor de membrana aconsegueix excel·lents rendiments d'eliminació per als compostos farmacèutics més presents a l'afluent de l'EDAR, bons rendiments per a la resta menys per la carbamaceprina, contaminant que no aconsegueix eliminar després del procés MBR. La figura 5.8. detalla els rendiments d'eliminació.

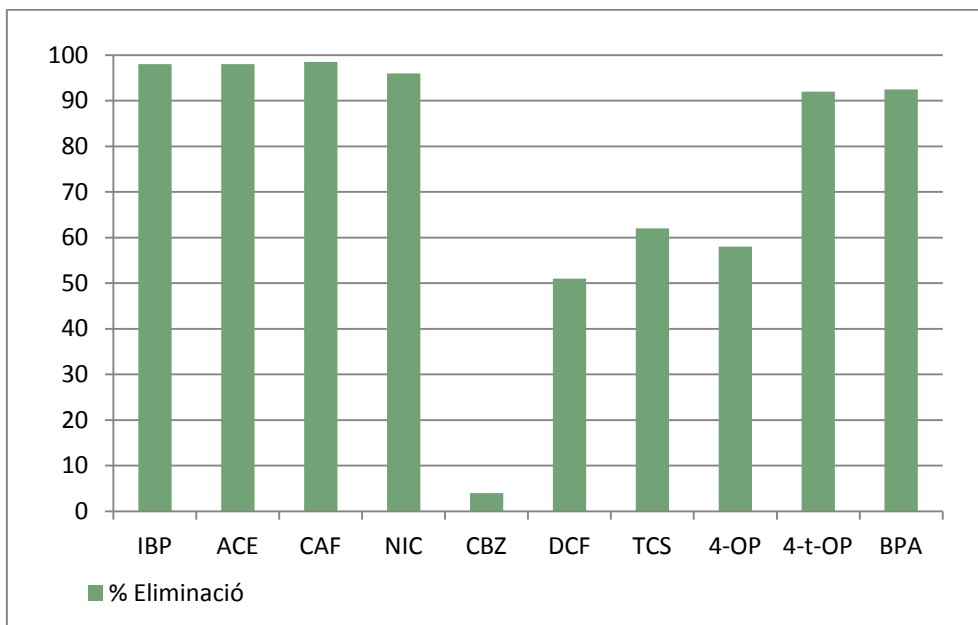


Figura 5.8. Rendiments d'eliminació mitjos a la sortida del MBR amb membrana plana.

El procés d'afinament amb nanofiltració ofereix uns percentatges d'eliminació òptims. L'eliminació del compost d'origen farmacèutic CBZ augmenta en un 85%, i els altres compostes arriben a un valor proper al 100%.

Si comparem els gràfics dels rendiments entre els processos de nanofiltració amb els de l'osmosi inversa no observem gran diferències respecte a l'eliminació dels compostos emergents, per aquest motiu només mostrem el gràfic de resultats de la NF.

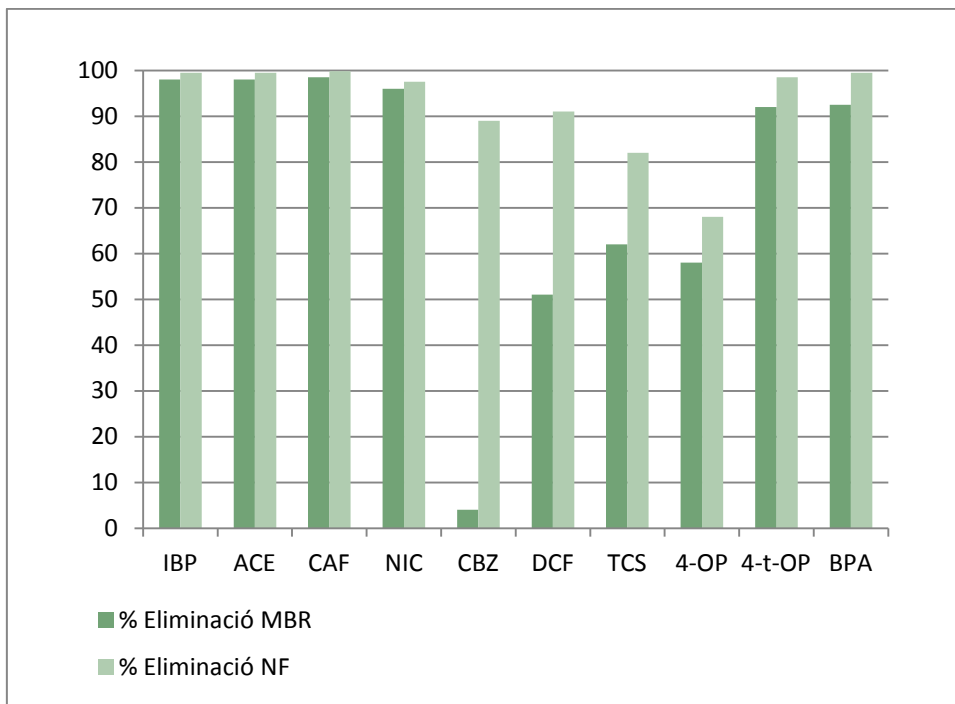


Figura 5.9. Rendiments d'eliminació mitjos a la sortida del MBR amb membrana plana i del tractament de nanofiltració. Font: Universitat Alacant.

5.3.3. Conclusions de l'estudi

No es van trobar diferències significatives entre les membranes planes i de fibra "hueca" en el tractament amb el MBR.

Amb el tractament MBR es va aconseguir una eliminació gairebé completa de acetaminofen, ibuprofè, cafeïna, nicotina, 4-t-octilfenol i bisfenol A. No obstant això no va ser suficient per a l'eliminació completa de tots els contaminants estudiats.

El tractament combinat MBR-NF i MBR-RO és un procés efectiu per a l'eliminació de contaminants emergents.

No es van trobar diferències significatives entre les membranes de NF (NF90) i RO (BW30) utilitzades respecte a la qualitat de l'efluent.

Els resultats respecte a contaminants emergents van demostrar que el post-tractament d'afinament amb NF o RO va millorar fonamentalment l'eliminació de carbamazepina i el diclofenac.

5.4. Conclusions

Després de l'anàlisi dels dos estudis mostrats, de puntualitzar les similituds i de veure en que es diferenciaven podem concloure que:

Els tractaments que combinen tecnologies d'ultrafiltració en aquest cas els bioreactors de membranes (MBR) amb un tractament d'afinament com pot ser la nanofiltració (NF) o la osmosi inversa (RO, per les sigles en anglès reverse osmosis) ofereixen excel·lents rendiments d'eliminació dels contaminants emergents.

La combinació dels tractaments MBR+RO té un inconvenient destacable i es que el preu de manteniment d'aquesta tecnologia és elevat, ja que la filtració per osmosi inversa requereix una despesa energètica considerable.

Els MBR van aconseguir una eliminació gairebé completa dels compostos estudiats amb més presència a l'afluent de l'EDAR que són l'acetaminofen, l'ibuprofè, la cafeïna, la nicotina, el 4-t-octilfenol i el bisfenol A, en canvi en d'altres l'eliminació va ser mínima.

No s'ha observat diferències significatives entre els resultats a l'efluent de la NF i de la RO. Això indica que podríem substituir el tractament amb osmosi inversa per de nanofiltració ens els propers estudis ja que la diferència en la despesa energètica entre ambdós tractaments és d'un 30%.

6. Experiències en diferents països europeus

6.1. Introducció

Els països de la Unió Europea adopten mesures ben diverses en matèria de tractament d'aigües. Mentre en alguns països és la comunitat científica qui amplia els coneixements per trobar una manera eficaç i amb un cost raonable d'eliminar els microcontaminants emergents dels efluent de les nostres depuradores, en d'altres són els Instituts de la ciència i tecnologia de l'aigua propis els que posen en marxa plans d'estudi a gran escala.

Un exemple es Suïssa on duen a terme una estratègia per reduir la contaminació per microcontaminants al medi aquàtic en un 80% en un termini de 20 anys. Els tractaments d'ozonització i de pols de carbó activat són els escollits per assolir aquest repte.

Un altre és Anglaterra on s'ha controlat la qualitat de l'efluent de 162 EDARs realitzant mostreigs cada 15 dies durant un any. S'ha avaluat la eficiència d'eliminació en 28 EDARs i s'ha identificat les fonts de contaminació principals en 9 ciutats. Ens els següents punts repassem aquests casos.

Una empresa de gestió de l'aigua alemanya (EMSCHER GENOSSENSCHAFT) controla una seixantena d'EDARs amb un volum de tractament conjunt de més de 1000 milions de m³/any. Aquesta empresa ha desenvolupat un assaig pilot per eliminar els microcontaminants que provenen dels productes farmacèutics a la sortida del l'hospital. La planta pilot consta d'un tractament de bioreactor de membranes (MBR), d'un tractament adicional d'oxidació o de carbó activat (segons la línia de tractament). Aconsegueixen eliminar el 95% del diclofenac.

Aquesta empresa a implantat un tractament terciari d'ozonització en una EDAR que tracta 12.000 hab-eq i rep les aigües de 6 hospitals. La dosi d'O₃ era de 1-10mg/l, el temps de reacció de 13 min i el caudal de 300m³/h. L'increment del cost s'ha estimat en un 20%.

6.2. Suïssa

En la reunió del Grup EUREAU (per les sigles en anglès de European Federation of National Associations of Water and Wastewater Services) a Essen, Alemanya el passat 31 de gener es van presentar diferents ponències que tractaven sobre les estratègies a seguir en un futur.

El representant de EAWAG Adriano Joss va exposar l'estratègia d'aquest país per reduir la contaminació per microcontaminants emergents a les masses d'aigua. Primer de tot es centren en controlar en origen els abocaments puntuals de les indústries, endurint les normes de qualitat. En segon lloc s'han pres mesures en els propis tractaments de les estacions depuradores d'aigües residuals (Joss, A. 2013).

Les mesures de control en origen les consideren una opció a llarg termini i complicada de realitzar per l'elevat número de substàncies a controlar i per la gran quantitat de punts de mostreig disseminats pel país.

L'objectiu principal de Suïssa és aconseguir una reducció de microcontaminants del 80% respecte els valors de l'any 2011 i poden combatre els efectes ecotòxics que els contaminants emergents tenen en la salut dels éssers humans i de la seva cadena alimentària.

L'aplicació d'aquest tractaments addicionals s'implantarà en EDARs que tractin més de 80.000 hab-eq; en plantes que tractin més de 24.000 hab-eq i que aboquin a llacs; i en plantes que tractin més de 8.000 hab-eq i que aboquin en medis receptors amb baix coeficient de dilució.

Amb aquests criteris més d'un centenar de plantes s'hauran d'adaptar. Es calcula que s'invertiran uns 1.000 milions d'euros entre els anys 2015 i el 2035.

6.2.1. Requeriments per al nou sistema de tractament

Per tal de complir amb l'objectiu proposat es varen plantejar unes condicions mínimes que el nou sistema de tractament havia de complir:

- El tractament ha de ser efectiu per eliminar una àmplia varietat de compostos orgànics.
- Els productes de transformació que es creen al llarg del procés no poden ser tòxics o molt estables.
- Els processos escollits han d'integrar-se a la infraestructura existent i el personal que treballa a les EDARs els ha de poder operar.
- El cost-benefici ha de ser justificable i competitiu en aspectes com els materials, el personal, l'energia i els costos de manteniment.

Els processos que van entrar a la llista de possibles candidats van ser:

- Processos d'adsorció:
 - Carbó activat PAC (de les sigles en anglès Powdered Activated Carbon) i el GAC (Granular Activated Carbon)
 - Intercanvi iònic
 - Zeolítics (amb zeolita o aluminosilicats)
- Processos d'oxidació
 - Procés avançat d'oxidació
 - Fe²⁺ i aigua oxigenada
 - Ozó
- Processos de degradació biològica
 - Naturals com les zones humides o les basses d'infiltració
 - Artificials com els llits de sorra o el fluïdificant
- Processos de filtració
 - Nanofiltració
 - Osmosi inversa

La opció escollida és la d'instal·lar processos d'ozonització i de carbó activat en varies plantes de tractament.

6.2.2. Síntesis dels tractaments

La pols de carbó activat (PAC) s'utilitza com a floculant en un tractament terciari on l'efluent que ens arriba de la sedimentació secundària ja compleix la normativa d'eliminació de DBO₅ i de MES. D'aquesta manera com que l'aigua està molt neta i clarificada, la quantitat de solut que afegim durant el procés es de l'ordre dels 25 mg/l.

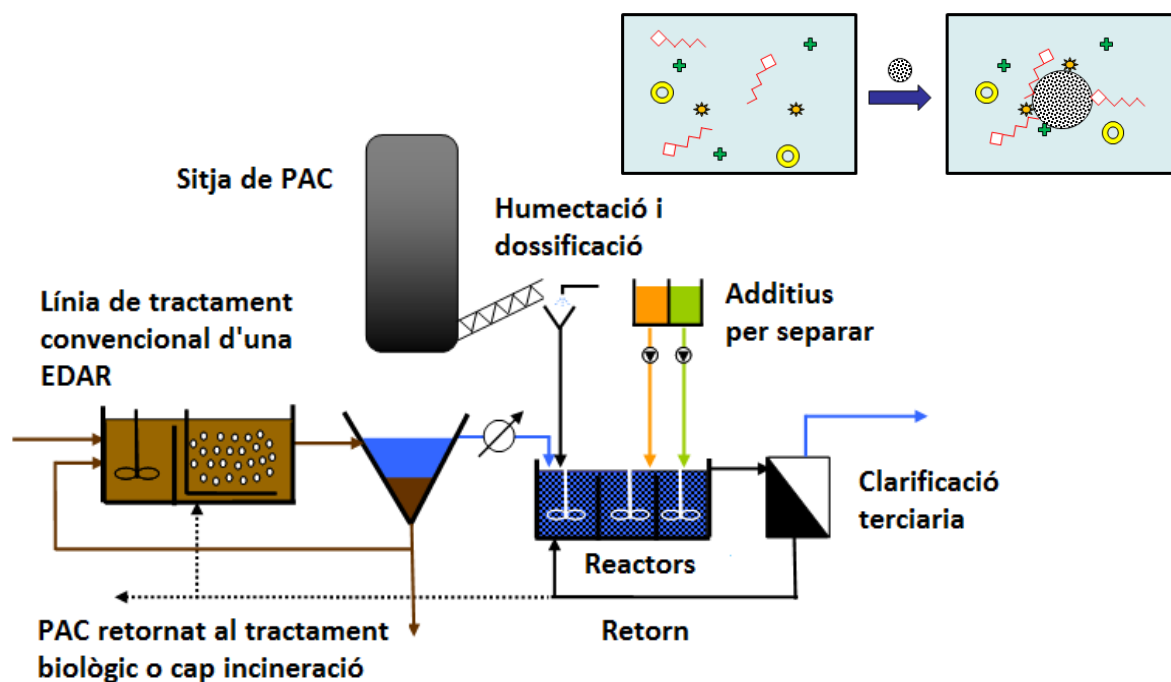


Figura 6.1. Efecte floculant que té el PAC en els microcontaminants emergents i esquema bàsic de la línia de tractament amb PAC de la futura EDAR. Font: Joss, A. 2013.

De manera anàloga al tractament amb PAC l'ozó (O₃) també l'utilitzen com a tractament terciari del efluent que els arriba de la sedimentació secundària. Les instal·lacions són més costoses que en el cas de la PAC, ja que s'ha d'instal·lar un tanc per a l'oxigen (més car que una sitja), un vaporitzador, un generador d'ozó i, si la EDAR tracta un nombre d'hab-eq elevat un tractament per a la sortida del gas emès durant el tractament.

L'ozonització, a diferència del PAC, no requereix d'una sedimentació terciària, necessita una filtració amb un llit de sorra. A la figura 6.2. podem veure un esquema de la línia de tractament.

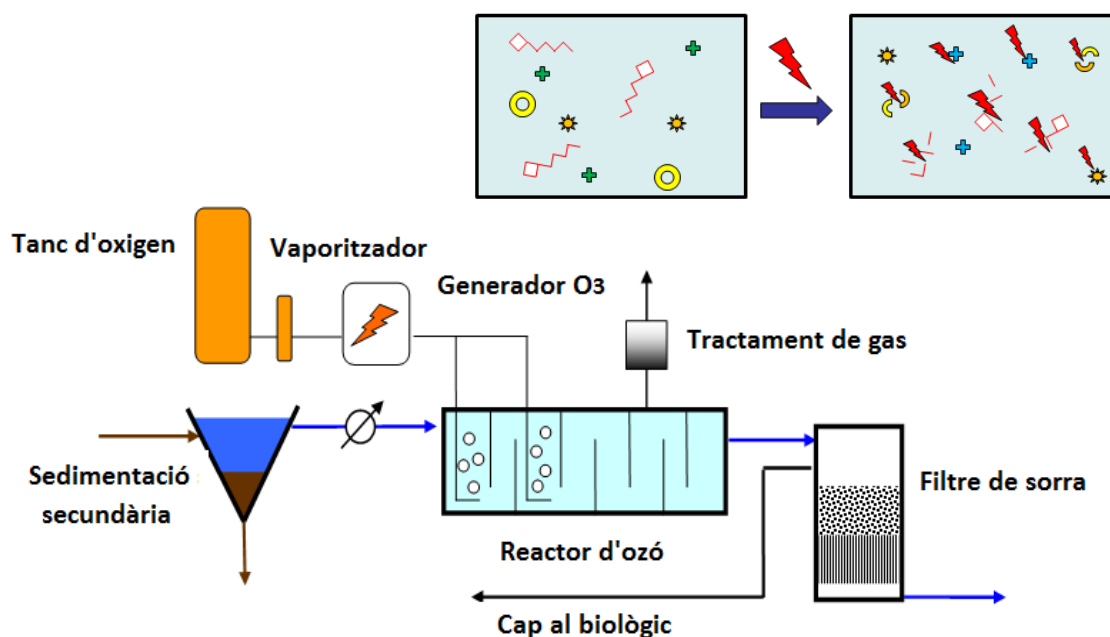


Figura 6.2. Efecte que té l'ozó en els microcontaminants emergents i esquema bàsic de la línia de tractament amb O₃ de la futura EDAR. Font: Joss, A. 2013.

6.2.3. Principals resultats

Per a les EDARs amb tractament terciari de pols de carbó activat

- Bona efectivitat, bons resultats i procés estable. Baixa mineralització per a dos compostos estudiats amb la dosi inicial. S'observa que si la concentració de PAC augmenta l'eliminació és total.
- No es generen productes de transformació. Es desconeix la pèrdua de PAC a l'efluent de la planta.
- El procés s'integra bé a les EDARs existents, ja que disposen de varies opcions de disseny. Es posa de manifest que les instal·lacions pateixen abrasió i corrosió.
- Si avaluem el cost/benefici veiem que no requereix un elevat consum energètic. Xifren el cost unitari de tractament en 0,05 a 0,4 francs suïssos el m³, és a dir de 0,04 a 0,32 e/m³.
- Eliminació de microcontaminants, olors i sabors de l'aigua.

Per a les EDARs amb tractament terciari d'ozonització i llit filtrant:

- Bona efectivitat, bons resultats i procés estable. Limitada eliminació en alguns indicadors (depenent de la dosificació d'O₃).
- Es generen alguns productes de transformació d'oxidació desconeguts. Depenent de la composició de l'aigua residual a tractar es formen bromats i nitrosamines.
- Si avaluem el cost/benefici veiem que la despesa energètica de la planta incrementa entre un 10 i un 30%. Xifren el cost unitari de tractament en 0,05 a 0,2 francs suïssos el m³, és a dir de 0,04 a 0,16 e/m³.
- Eliminació de microcontaminants, olors, sabors i patògens.

Per últim la figura 6.3. ens mostra les mitjanes dels percentatges d'eliminació per a cada tipologia de tractament amb diferents concentracions de solut i diferents procediments de recirculació.

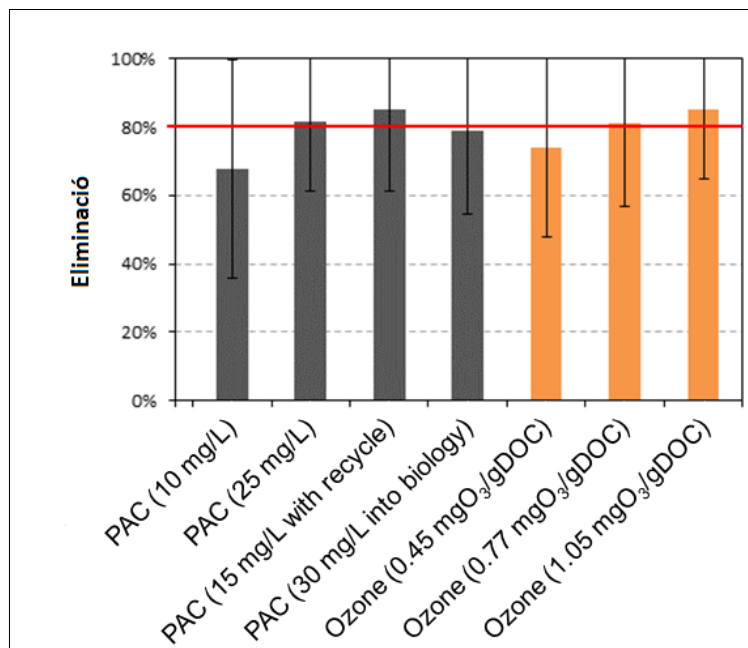


Figura 6.3. Mitjanes dels percentatges d'eliminació per a cada tipologia de tractament amb diferents concentracions de solut. [PAC]₀=10 mg/L. [PAC]₀=25 mg/L. [PAC]₀=15 mg/L incinerant el PAC sedimentat. [PAC]₀=30 mg/L recirculant el PAC sedimentat cap al tractament biològic. [O₃]₀=0,45 mgO₃/gr DOC. [O₃]₀=0,77 mgO₃/gr DOC. [O₃]₀=1,05 mgO₃/gr DOC. Font: Joss, A. 2013.

6.3. Anglaterra

El representant de la Thames Water, Howard Brett, va esposar a la mateixa reunió, el treball que han realitzat de revisió de substàncies prioritàries en el Regne Unit. Aquest treball està molt relacionat amb el "paper" de la Science Direct amb títol '*The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents*' (Gardner et al., 2012).

6.3.1. Motivació de la recerca

La recent legislació de la Unió Europea en matèria d'aigua i el medi ambient ha ampliat l'abast de les mesures de control de la contaminació per protegir les aigües superficials. Aquest conjunt de lleis ha impulsat la comprensió de l'impacte ambiental que generen els productes químics perillosos continguts en els efluent d'aigües residuals sobre aigües receptores i la flora i fauna que hi habiten.

Aquests efectes, particularment els relacionats amb les alteracions endocrines han centrat l'atenció en l'última dècada. Els interferents endocrins, l'impacte dels microcontaminants d'origen orgànic i els metalls pesats han estat objecte d'una legislació en el Regne Unit.

Per fer front a això, la indústria de l'aigua del Regne Unit ha iniciat un ambiciós programa de recerca de productes químics (CIP), coordinat per l'organització de recerca de la indústria d'aigua de Regne Unit (UKWIR) com a part del programa nacional de medi ambient del país. El CIP opera dos fases:

C1 - recerca per determinar el risc de l'efluent final de 162 EDARs d'Anglaterra, Escòcia i la regió de Gales recollits i analitzats per determinar les concentracions de productes químics i el compliment dels criteris de qualitat.

C2 - es van recollir mostres per avaluar l'efectivitat de les EDARs. 28 estacions de tractament d'aigües residuals van ser mostrejades per avaluar el rendiment dels tractaments primaris, secundaris i alguns processos dels tractaments terciaris.

Els objectius de la fase 1 són:

- Identificar productes químics de preocupació i les seves concentracions en els efluent final;
- Avaluar el rang de concentracions entre estacions de tractament de diferents àrees i entre tractaments de diferents tipus;
- Determinar un ordre de prioritat entre els productes químics per a la possible implantació de mesures de control.

6.3.2. Estudi i conclusions

La figura 6.4. mostra les EDARs mostrejades on s'han trobat productes químics perillosos en concentracions preocupants.

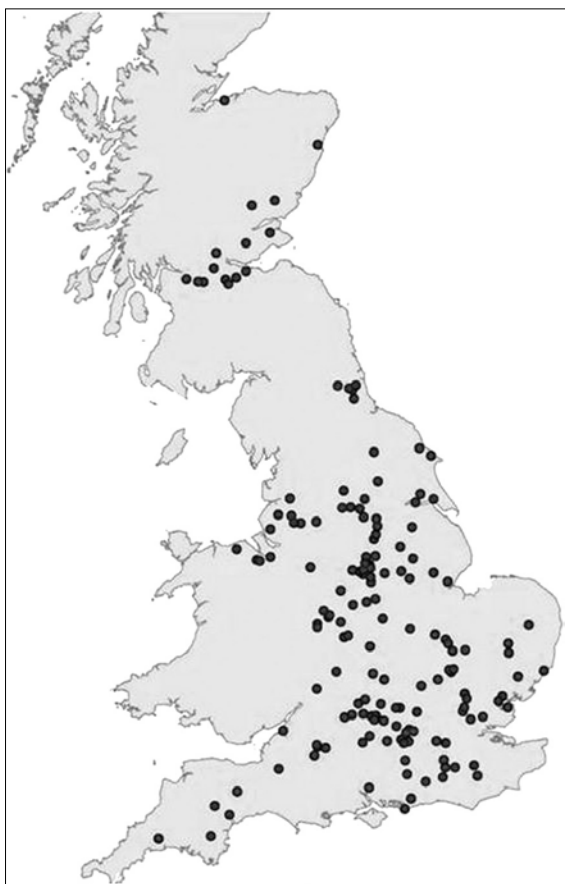


Figura 6.4. Localització de les estacions depuradores d'aigües residuals de la fase C1 on s'han analitzat i trobat concentracions elevades de contaminants químics. Font: Gardner et al., 2012.

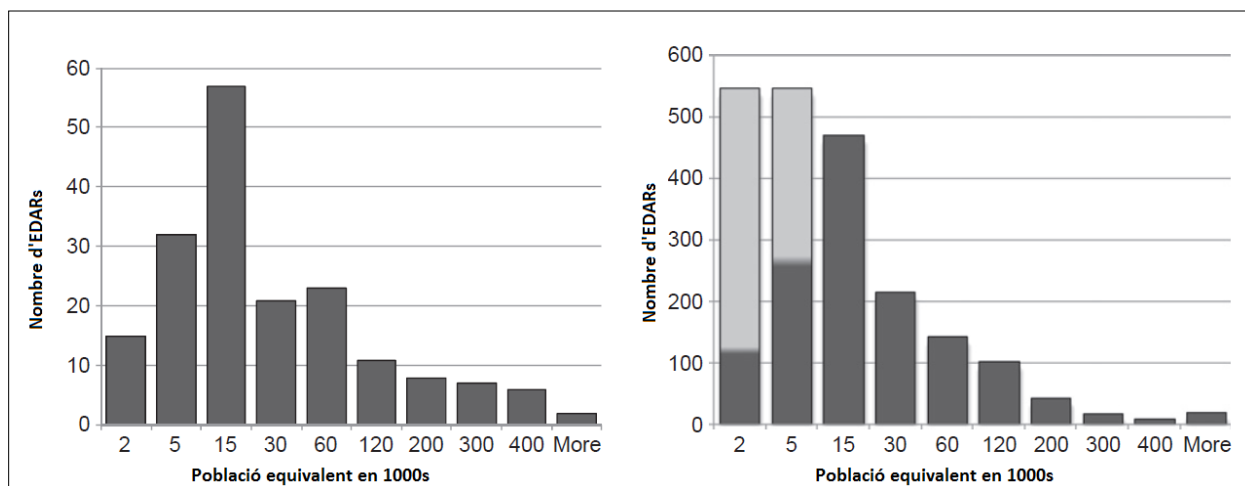


Figura 6.6. Comparació de les EDARs incloses en l'estudi fase C1, amb el total d'EDARs que operen al Regne Unit. En gris clar, es mostra que les estacions depuradores que tracten pocs h-eq tenen poca representació en l'estudi. Font: Gardner et al., 2012.

Cada una de les 162 EDARs es varen mostrejar 14 o 28 vegades durant el període d'un any. Les EDARs que aboquen en medis receptors on la capacitat de dilució és menor es van mostrejar amb més freqüència per tal d'augmentar la confiança en els resultats obtinguts. Les mostres es van prendre en diferents hores del dia i, almenys, un 15% de les mostres van ser pressos fora de l'horari normal de treball (a les nits o els caps de setmana).

El programa defineix 70 productes químics objectiu, incloent 10 metalls (totals i dissolts), 22 substàncies prioritàries o substàncies perilloses prioritàries per la UE, 16 productes químics emergents (com herbicides, productes per al cuidat personal i farmacèutics).

Després d'avaluar les concentracions a l'entrada i a la sortida de les EDARs dels 70 productes químics i de calcular el nombre de dilucions necessàries per complir les NCA l'estudi conclou:

Aquest extens programa de seguiment ha demostrat que les concentracions de contaminants traça en els efluent de les plantes de tractament d'aigües residuals poden superar els valors proposats en la normativa NCA. En més del 50% de les EDARs supervisades, les concentracions de les substàncies següents excedeixen la norma: Fluoranteno, benzo(a)-pireno, benzo(b)-Fluoranteno, benzo(k)-Fluoranteno, benzo(g,h,i)-perileno i indeno(1,2,3-cd)-pireno, triclosan, eritromicina, oxitetraciclina, ibuprofeno, estradiol, propranolol, fluoxetina, diclofenac i EE2.

Una dilució de deu vegades en l'aigua receptora assegurarà el compliment de les NCA per a la majoria de compostos químics perillosos.

Per als compostos BDE47 i BDE99 la dilució necessària per garantir el compliment de les NCA aigües avall és molt alta, es requereix un factor de dilució de 50.000.

Els factors a considerar per a la presa de decisions són: la concentració en l'efluent, el valor de la NCA, les concentracions de fons en el medi receptor, la dilució disponible i l'eficiència de la tecnologia disponible a les EDARs.

6.4. Conclusions

Els països de la Unió Europea estan a nivells diferents en matèria de gestió de l'aigua. M'entres alguns es limiten a complir les Directives Europees eliminant la matèria en suspensió, la matèria orgànica dissolta i en els casos necessaris el nitrogen i el fòsfor altres van més enllà i busquen tractaments eficients per eliminar els contaminants emergents.

El PAC adsorbeix sobre la seva superfície els microcontaminants presents en l'efluent secundari, d'aquesta manera l'aigua queda lliure de compostos emergents, metalls pesats, olors i sabors. Després de la floculació necessitem una sedimentació terciària per decantar els sòlids. El tractament amb pols de carbó activat s'acoba perfectament a les instal·lacions existents de la depuradora. El cost energètic és baix per contra, el cost de la matèria prima és elevat però la dosificació per cada m³ d'aigua tractat es baixa.

El tractament d'ozonització també ofereix excel·lents resultats d'eliminació de patògens i microcontaminants. Després d'oxidar els compostos presents a l'aigua necessitem aplicar una filtració, un llit de sorra és una bona opció. Les instal·lacions requerides per tractar l'aigua amb ozó són costoses i un cop en funcionament el cost energètic és elevat.

Segons els valors exposats a la conferència de EAWAG el tractament d'ozó és més econòmic que el tractament amb pols activa. Aquest valors no encaixen amb els teòrics de costos d'instal·lació i costos de manteniment.

Millorar la tecnologia de les estacions depuradores d'aigües residuals per reduir la presència de compostos emergents en el medi aquàtic és una solució de futur. Els experts opinen que el 2015 la Unió Europea endurirà les NCA i ampliarà el llistat de substàncies prioritàries i prohibirà l'ús d'algunes existents.

7. Conclusions

S'ha demostrat que la presència de substàncies prioritàries en el medi aquàtic és perjudicial per a la salut dels éssers humans i per al medi ambient. La majoria d'aquests compostos s'incorporen en dosis molt petites, als organismes que formen part de la nostra cadena tròfica i els assimilem amb l'ingesta d'aliments, d'altres afecten més a la flora i a la fauna.

Els interferents endocrins són un grup propi de microcontaminants capaços d'alterar la funció del sistema endocrí. Estan presents en subproductes de processos industrials i en residus de la producció agrícola entre d'altres i destaquen sobre els altres grups de compostos químics, perquè els trobem en gran quantitat de mostres analitzades a l'aigua en concentracions traça.

Atès que els sistemes convencionals de tractament d'aigua residual no són efectius a l'hora d'eliminar els microcontaminants i es preveu que en un futur proper serà necessari introduir nous sistemes de depuració avançada per complementar o substituir als convencionals, he centrat l'estudi del nostre treball en trobar un tractament efectiu per eliminar els compostos emergents dels efluent de les nostres EDARs.

L'opció de combinar en un tractament terciari oxidació química, mitjançant processos d'oxidació avançada, i oxidació biològica és viable a escala laboratori i ofereix uns rendiments d'eliminació de microcontaminants molt bons. Són molts els estudis que avalen aquest sistema per a volums petits però podrien arribar a ser molt costosos instal·lats al després del tractament convencional d'una EDAR que tracta varis milers d'habitants equivalents.

El procés d'oxidació avançada amb més futur és el fotocatalític amb diòxid de titani com a catalitzador. El TiO_2 és un semiconductor econòmic estable i que s'activa amb la radiació UV present a la llum solar. Els resultats d'eliminació amb concentracions molt baixes de TiO_2 són molt satisfactoris. L'inconvenient que s'observa és que el procés requereix d'una superfície d'implantació gran però en el disseny d'una depuradora actual no sempre és viable per manca d'espai.

Els tractaments que combinen tecnologies d'ultrafiltració en aquest cas els bioreactors de membranes amb un tractament d'afinament com pot ser la nanofiltració o la osmosi inversa ofereixen excel·lents rendiments d'eliminació dels contaminants emergents. Per contra presenten un inconvenient remarcable i és l'alt cost energètic del procés. Per això, i valorant els resultats dels estudis recomanaríem la nanofiltració com a afinament, ja que la despesa energètica del procés es inferior en un 30% a la de la osmosi inversa.

Un dels països europeus més avançats en tema d'aigües és Suïssa. En aquest país utilitzen dos sistemes que ofereixen resultats òptims, el primer combina una floculació amb pols de carbó activat i una clarificació terciària, el segon una ozonització amb un filtre de sorra. L'inconvenient que s'observa és: l'alt cost econòmic de la implantació, en el tractament amb ozó i l'elevat cost de manteniment ens els dos tractaments. Encara no està executat al 100% el PSARU on s'eliminen els principals contaminants però sembla necessari, si més no, aconsellable analitzar les repercussions dels costos d'implantació a les nostres EDARs de cara a poder fer una planificació adequada al respecte.

Nomenclatura

(4-OP) 4-Octifenol

(4-t-OP) 4-tert-Octifenol

(ACE) Acetaminofen

(AOP) Processos d'Oxidació Avançada

(BPA) Bisfenol-A

(CAF) Cafeïna

(CBZ) Carbamacepina

(DQO) Demanda Química d'Oxigen

(DBO₅) Demanda Biològica d'Oxigen

(DCF) Diclofenac

(DMA) Directiva Marc de l'Aigua

(EC) Contaminants Emergents

(EDAR) Estació Depuradora d'Aigües Residuals

(EFSA) European Food Safety Authority

(EM) Estats Membre

(EQS) (NCA) Normes de Qualitat Mediambiental

(EQSD) Directiva de Substàncies Prioritàries

(GAC) Carbó Activat Granular

(h-eq) habitant equivalent

(ICRA) Institut Català de Recerca de l'Aigua

(MBR) Reactor de Biopel·lícula

(MES) matèria en suspensió

(MO) matèria orgànica

(NIC) Nicotina

(NF) Nanofiltració

(O₃) Ozó

(OMS) Organització Mundial de la Salut

(PAC) Pols de Carbó Activat

(PHCIC) Pla hidrològic de conques internes

(ppb) parts per bilió

(PPCPs) Pharmaceuticals and Personal Care Products

(PSARU) Programa de Sanejament d'Aigües Residuals Urbanes

(REACH) Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals

(RO) Reverse Osmosis

(SP) Substàncies Prioritàries

(SPP) Substàncies Prioritàries Perilloses

(TiO₂) Diòxid de titani

(TCS) Triclosan

(T_{RH}) Temps de Retenció Hidràulic

(USEPA) Agència de Protecció Ambiental del Estats Units

(UV) Ultravioleta

(WISE) Sistema Europeu d'Informació sobre l'Aigua

Bibliografia

- (AESAN, abril 2013). Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición
- (ATSDR, abril 2013) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Heptachlor and heptachlor epoxide. Health effects. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp12-c3.pdf>
- (ATSDR-2, abril 2013). Agència per a les substàncies tòxiques i el registre de malalties (ATSDR)
- (Andreozzi et al., 2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, Volume 50, Issue 10, March 2003, Pages 1319-1330.
- (Barcelò et al., 2012) Damià Barcelò coordinador del projecte SCARCE. Tercera Conferencia Internacional SCARCE celebrada a Valencia el 27 i 28 de novembre del 2012. http://www.clipmedia.net/ficheros/2012%5C11_nov%5Cqh077.pdf
- (Baptista et al. 2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 06/2008; 83(10): Pages 1323 – 1338.
- (Borrell et al., 2010). Brendan Borrell. Toxicology: The big test for bisphenol A. Nature 464, 1122-1124 (2010).
- (BOE-A-2011-1139). Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
- (Bruner-Tran et al. 2008). Dioxin May Promote Inflammation-Related Development of Endometriosis. US National Library of Medicine, National Institutes of Health. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2430157/>
- (Chiron et al., 2000) Serge Chiron. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. Water Res. 34(2), pages 366-377.
- (Colborn et al., 2013) Theo Colborn. Book Basics: Chemicals implicated <http://www.ourstolenfuture.org/Basics/chemlist.htm>
- (Conveni Estocolm). http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/legislacion/convenioestocolmo_tcm7-3186.pdf
- (Cortina et al., 2012) Gestión y operación de plantas de tratamiento de aguas. Página 3. José-Luis Cortina.
- (Covaci et al., 2006) Adrian Covaci. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review.. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0602492>
- (Daly et al., 2005) Gillian L. Daly. Organic Contaminants in Mountains. Environ. Sci. Technol., 2005, 39 (2), pages 385–398.

(EPA, abril 2013). Environmental Protection Agency from United States.
<http://www.epa.gov/ppcp/>

(Gardner et al., 2012). Michael Gardner. The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents. *Science of the Total Environment* 437 (2012) pages 363–372.

(Goel et al. 2010). Mukesh Goel. The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Volume 98, Issue 1, 21 January 2010, Pages 1–6.

(Gunnarsson et al., 2009). Comparison of six different sewage treatment processes–Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *Science of The Total Environment*. Volume 407, Issue 19, 15 September 2009, Pages 5235–5242

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970900597X>

(Hallegue et al, 2003) Impairment of Testicular Endocrine and Exocrine Functions after Dieldrin Exposure in Adult Rats. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 12, No. 5

<http://6csnfn.pjoes.com/pdf/12.5/557-561.pdf>

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890623808000361>

(Hu et al., 2011) Jin-xia Hu. Toxic effects of cypermethrin on the male reproductive system: with emphasis on the androgen receptor.

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jat.1769/abstract>

http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts88.html

(Jensen et al., 1969) DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters. *Nature* 224. (18 October 1969)

(Joss, A. 2013). The Technologies. Costs and Energy. Documentación usada en la reunión del Grup EUREAU a Essen el 31 de gener.

(Kang et al. 2002) Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*. 47(9), pages 915-924.

(Klavarioti et al. 2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int*. 35(2), pages 402-417.

(Leranth et al., 2008). Csaba Leranth. Bisphenol A prevents the synaptogenic response to estradiol in hippocampus and prefrontal cortex of ovariectomized nonhuman primates.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2544599/>

<http://www.washingtonpost.com/wp>

dyn/content/article/2008/09/03/AR2008090303397.html?hpid=topnews

(Liess et al., 2005). Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*. ENVIRON TOXICOL CHEM , vol. 24, no. 4, 2005

(Meyer et al., 2007). T. Meyer. What environmental fate processes have the strongest influence on a completely persistent organic chemical's accumulation in the Arctic? *Atmos. Environ*, 41 (2007), pages 2757–2767

(Nadal et al., 2013). Angel Nadal. Obesity: Fat from plastics? Linking bisphenol A exposure and obesity. *Nature Reviews Endocrinology* 9, 9-10 (January 2013).

<http://www.nature.com/nrendo/journal/v9/n1/full/nrendo.2012.205.html>

(Oaks JL et al., 2004) Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14745453?dopt=Abstract>

(Oller et al., 2007a) A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Volume 122, Issues 1-2, 15 April 2007, Pages 150-159*

(Oller et al., 2007b). Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today*. *Volume 129, Issues 1-2, 15 November 2007, Pages 69-78*

(Oller et al., 2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. *Science of The Total Environment*. *Volume 409, Issue 20, 15 September 2011, Pages 4141-4166*.

(OMS, abril 2013). Las dioxinas y sus efectos en la salud humana. Nota descriptiva N°225, Mayo de 2010. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/es/index.html>

(Pascual et al., 1992) *Environmental Toxicology and Chemistry*. *Volume 11, Issue 9, pages 1271-1280, September 1992*.

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620110907/abstract;jsessionid=1061318BD0B8BFE69A9583585E5CFE55.d03t01>

(Prieto-Rodríguez et al., 2011) Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) Pages 131– 137.

(Rizzo et al., 2007) Luizi Rizzo. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Volume 215, Issues 1-3, 5 September 2007, Pages 166-176*.

(Rosal et al. 2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation

http://www.academia.edu/1923368/Occurrence_of_emerging_pollutants_in_urban_wastewater_and_their_removal_through_biological_treatment_followed_by_ozonation

(Sanchís et al., 2013) Sonia Sanchís. Tesis Eliminacion de compuestos emergentes.

(Szabo et al., 2010). David T. Szabo. Toxicokinetics of the Flame Retardant Hexabromocyclododecane Gamma: Effect of Dose, Timing, Route, Repeated Exposure, and Metabolism. Toxicological Sciences. <http://toxsci.oxfordjournals.org/content/117/2/282>

(Shankar et al. 2011) Dr. Anoop Shankar. Perfluoroalkyl Chemicals and Chronic Kidney Disease in US Adults. <http://aje.oxfordjournals.org/content/174/8/893.abstract>

(Tiemann et al., 2005) *In vivo* and *in vitro* effects of the organochlorine pesticides DDT, TCPM, methoxychlor, and lindane on the female reproductive tract of mammals: A review Volume 25, Issue 3, April 2008, Pages 316–326.

(U.S. Geological Survey, abril 2013). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams <http://toxics.usgs.gov/pubs/FS-027-02/>